This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/

Google

Informazioni su questo libro

Si tratta della copia digitale di un libro che per generazioni è stato conservata negli scaffali di una biblioteca prima di essere digitalizzato da Google nell'ambito del progetto volto a rendere disponibili online i libri di tutto il mondo.

Ha sopravvissuto abbastanza per non essere più protetto dai diritti di copyright e diventare di pubblico dominio. Un libro di pubblico dominio è un libro che non è mai stato protetto dal copyright o i cui termini legali di copyright sono scaduti. La classificazione di un libro come di pubblico dominio può variare da paese a paese. I libri di pubblico dominio sono l'anello di congiunzione con il passato, rappresentano un patrimonio storico, culturale e di conoscenza spesso difficile da scoprire.

Commenti, note e altre annotazioni a margine presenti nel volume originale compariranno in questo file, come testimonianza del lungo viaggio percorso dal libro, dall'editore originale alla biblioteca, per giungere fino a te.

Linee guide per l'utilizzo

Google è orgoglioso di essere il partner delle biblioteche per digitalizzare i materiali di pubblico dominio e renderli universalmente disponibili. I libri di pubblico dominio appartengono al pubblico e noi ne siamo solamente i custodi. Tuttavia questo lavoro è oneroso, pertanto, per poter continuare ad offrire questo servizio abbiamo preso alcune iniziative per impedire l'utilizzo illecito da parte di soggetti commerciali, compresa l'imposizione di restrizioni sull'invio di query automatizzate.

Inoltre ti chiediamo di:

+ *Non fare un uso commerciale di questi file* Abbiamo concepito Google Ricerca Libri per l'uso da parte dei singoli utenti privati e ti chiediamo di utilizzare questi file per uso personale e non a fini commerciali.
+ *Non inviare query automatizzate* Non inviare a Google query automatizzate di alcun tipo. Se stai effettuando delle ricerche nel campo della traduzione automatica, del riconoscimento ottico dei caratteri (OCR) o in altri campi dove necessiti di utilizzare grandi quantità di testo, ti invitiamo a contattarci. Incoraggiamo l'uso dei materiali di pubblico dominio per questi scopi e potremmo esserti di aiuto.
+ *Conserva la filigrana* La "filigrana" (watermark) di Google che compare in ciascun file è essenziale per informare gli utenti su questo progetto e aiutarli a trovare materiali aggiuntivi tramite Google Ricerca Libri. Non rimuoverla.
+ *Fanne un uso legale* Indipendentemente dall'utilizzo che ne farai, ricordati che è tua responsabilità accertati di farne un uso legale. Non dare per scontato che, poiché un libro è di pubblico dominio per gli utenti degli Stati Uniti, sia di pubblico dominio anche per gli utenti di altri paesi. I criteri che stabiliscono se un libro è protetto da copyright variano da Paese a Paese e non possiamo offrire indicazioni se un determinato uso del libro è consentito. Non dare per scontato che poiché un libro compare in Google Ricerca Libri ciò significhi che può essere utilizzato in qualsiasi modo e in qualsiasi Paese del mondo. Le sanzioni per le violazioni del copyright possono essere molto severe.

Informazioni su Google Ricerca Libri

La missione di Google è organizzare le informazioni a livello mondiale e renderle universalmente accessibili e fruibili. Google Ricerca Libri aiuta i lettori a scoprire i libri di tutto il mondo e consente ad autori ed editori di raggiungere un pubblico più ampio. Puoi effettuare una ricerca sul Web nell'intero testo di questo libro da `http://books.google.com`

Stanford University Libraries
3 6105 004 146 077

A LOESCHER E C.
(REGENBERG)
307 CORSO UMB. I.
540.5
J291

GAZZETTA CHIMICA
ITALIANA

STAMPATO NELLA TIPOGRAFIA ITALIA
Roma — Via Ripetta, 39

LA
GAZZETTA CHIMICA
ITALIANA

ANNO XXXVII - VOLUME XXXVIII - 1908

PARTE PRIMA

ROMA

PRESSO LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA

Via Panisperna, 89

142177

INDICE DEL VOLUME XXXVIII

PARTE PRIMA

FASCICOLO I.

(Pubblicato il 6 Febbraio 1908)

Pellini G. e **Pegoraro L.** — Costituzione dell'acido fluoridrico . . . . pag. 1

Puxeddu E. — Condensazione di aminossiacidi con aldeidi della serie aromatica . . . . » 8

Colombano A. — Sulla solanina estratta dai germi e dai fiori del Solanum tuberosum Linn . . . . . » 19

Mascarelli L. e **Pestalozza U.** — Solubilità allo stato solido fra composti aromatici ed i relativi esaidrogenati » 38

Salvadori R. e **Mazzaron A.** — Per lo studio di alcuni vini genuini della Provincia di Firenze . . » 54

Bellucci I. e **Carnevali F.** — Sulla grandezza molecolare dei ferro-nitrosolfuri . . . . , . . » 63

Pellini G. — Sul perossido di mercurio. . . » 71

Peratoner A. e **Azzarello E.** — Azione dei diazoidrocarburi grassi sul cianogeno e suoi derivati. — I. Ciaaogeno . . . . » 76

Tamburello A. e **Milazzo A.** — Azione dei diazoidrocarburi grassi sul cianogeno e suoi derivati. — II. Composti alogenati . . . . » 95

Peratoner A. e **Palazzo F. C.** — Azione dei diazoidrocarburi grassi sul cianogeno e suoi derivati. — III. Acido prussico . . . . » 102

Rendiconti della Società Chimica di Roma (1907) n. 19; (1908) . . . . n. 1

FASCICOLO II.

(Pubblicato il 23 Marzo 1908).

Paternò E. e **Mazzucchelli A.** — Sul colore azzurro dello zolfo e di taluni suoi composti . . . . pag. 129
Manuelli C. — Sulla utilizzazione della leucite . » 143
Abati G. — Sopra gli acidi idroftalici. L'acido $\Delta_{2,5}$ diidroftalico. Discussione sulla costituzione sua e quella dell'acido $\Delta_{1,3}$ . . . . » 152
Abati G. e **Minerva S.** — Sopra gli acidi idroftalici. La riduzione dell'acido ftalico con amalgama di sodio . » 161
Nasini R. e **Levi M. G.** — Studio chimico fisico sulla sorgente di Fiuggi presso Anticoli di Campagna . . » 190
Scurti F. e **Parrozzani A.** — Sui processi chimici che accompagnano la germinazione dei semi . . » 216
Padoa M. — Azioni catalitiche dei metalli suddivisi sui composti azotati . . . . » 228
Padoa M. e **Fabris U.** — Azioni catalitiche dei metalli suddivisi sui composti azotati . . . . . » 233
Padoa M. e **Chiaves C.** — Azioni catalistiche dei metalli suddivisi sui composti azotati . . . . . » 237
Padoa M. — Osservazioni intorno ad una Nota sulla velocità di cristallizzazione delle miscele isoforme . » 241
Paternò E. e **Cingolani M.** — Ricerche sopra alcuni derivati dell'epicloridrina . . . . » 243
Rendiconti della Società Chimica di Roma . nn. 2, 3 e 4

FASCICOLO III.

(Pubblicato il 25 Aprile 1908).

Marino L. — Su l'esistenza di un nuovo tipo di biossidi . . . . pag. 249
Bruni G. e **Borgo A.** — Sui persolfuri d'idrogeno » 279
Cingolani M. — Seleniati di cerio . . . » 292

Scala A. – Su di alcune sostanze volatili e non volatili che si formano nell'irrancidimento dei grassi . pag. 307

Rolla L. — Su l'amidofenilurea e su l'amidofenilsolfurea . . . . » 327

Pannain E. — Sopra alcune leghe di argento . » 349

Pannain E. — Analisi rapida dei bagni per galvanoplastica . . . . » 352

Battaglia A. — Azione della formaldeide sul sale ammonico dell'etere nitromalonico . . . . . . » 356

Rendiconti dellà Società Chimica di Roma . nn. 5 e 6

FASCICOLO IV.

(Pubblicato il 18 Maggio 1908).

Borelli V. -- Della costituzione di alcuni composti mercurici con cationi complessi . . . . . pag. 361

Muraro F. — Solubilità dei veri e falsi tannati di chinina . . . . » 427

Oddo G. — Impiego del minerale di zolfo di Sicilia per la preparazione dell'acido solforico . . . . » 430

Rendiconti della Società Chimica di Roma . . nn. 7 e 8

FASCICOLO V.

(Pubblicato il 6 Giugno 1908)

Coppadoro A. — Sulla formazione elettrolitica di composti perossigenati dello stagno . . . . pag. 489

Ponzio G. — Azione dei sali di diazonio sul fenildinitrometano . . . . » 509

Ponzio G. e **Valente E.** — Sulla benzilfenilidrazina simmetrica . . . . » 519

Ponzio G. e **Charrier G.** — Azione dei sali di diazonio sui dinitroidrocarburi primari. . . . . . . » 526

Kernot G., D'Agostino E. e **Pellegrino M.** — Sulle influenze di solubilità . . . . » 532

Bertolo P. — Sopra nuovi prodotti di riduzione dell'artemisina . . . . pag. 554

Biginelli P. — I veri tannati di chinina — (Risposta alla Nota del Dott. Muraro) . . . . » 559

Levi M. G., Migliorini E. e Ercolini G. — Azione dei metalli sopra le soluzioni acquose dei persolfati . . » 583

Oddo G. e Scandola E. — Sullo stato delle sostanze in acido solforico assoluto . . . . » 603

Bellucci I. e De Cesaris P. — Sui sali di Roussin » 617

Rendiconti della Società Chimica di Roma . . n. 9

FASCICOLO VI.

(Pubblicato il 30 Giugno 1908).

Oddo B. — Sul monobromuromonoacetiluro di magnesio . . . . pag. 625

Bellucci I. e L. — Sui composti solforati del nichelio e del cobalto . . . . » 635

Ponzio G. e Charrier G. — Derivati alogenici dei dinitroidrocarburi primarî . . . . » 648

Ponzio G. e Giovetti R. — Trasformazione dell'acido benzidrossamico in anilidi . . . . » 655

Gallo G. — Sulla determinazione volumetrica del titanio . . . . » 658

Palazzo F. C. e Scelsi G. — Sulla costituzione di alcuni composti cianici . . . . » 659

Ciamician G. e Ravenna C. — Sul contegno di alcune sostanze organiche nei vegetali . . . . . . » 682

Carrara G. e Bringhenti A. — Sopra i potenziali di scarica degli ioni contenuti nelle soluzioni di alcoolati alcalini . . . . » 698

Errata corrige . . . . » 708

Rendiconti della Società Chimica di Roma . . n. 10

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Costituzione dell'acido fluoridrico.

Nota di G. PELLINI e L. PEGORARO.

(*Giunta il 5 ottobre 1907*).

L'acido fluoridrico nel suo comportamento chimico e fisico si differenzia in modo evidente dagli altri tre acidi alogenici. Particolarmente interessante è la capacità dell'acido fluoridrico di formare coi metalli alcalini i cosidetti fluoridrati, ragione per cui noi possiamo essere indotti a ritenere che esso possieda una costituzione differente dagli altri acidi alogenici — HCl,HBr,HI — e si comporti come un acido bibasico H_2Fl_2 formando sali acidi del tipo $M'HFl_2$ e sali neutri del tipo M'_2Fl_2.

Numerose sono state le ricerche per stabilire se il suo peso molecolare debba essere uguale a 20 oppure a 40 e si debba perciò scrivere HFl oppure H_2Fl_2.

Le determinazioni di densità di vapore eseguite dal Gore (1) alla temperatura di 100° e da Thorpe e Hambly al di sopra di 88° (2) conducono ad un valore corrispondente alla formola semplice HFl, mentre che quelle eseguite dal Mallet (3) alla temperatura di 25°, conducono alla formola raddoppiata H_2Fl_2.

Nel comportamento termochimico l'acido fluoridrico si diversifica notevolmente dagli acidi cloridrico, bromidrico e iodidrico.

(1) Philosophical Magazine, 1869 e seg.
(2) Journ. Chem. Soc., *55*, 103.
(3) Amer. Chem. Journ., *3*, 189, (1881).

Dalle misure di Thomsen [1] risulta che il calore di neutralizzazione dell'acido fluoridrico è più grande che quello degli altri tre acidi (circa 18-19 % in più) e più elevato del 4 % di quello dell'acido solforico: inoltre per azione dell'acido fluoridrico sul fluoruro sodico si avverte uno sviluppo considerevole di calore, mentre che gli altri acidi alogenici agendo sui corrispondenti sali sodici dànno luogo ad uno sviluppo di calore trascurabile: infine l'avidità dell'acido fluoridrico è assai piccola in confronto di quella dell'acido cloridrico.

In seguito Thomsen [2] ha misurato le quantità di calore che si sviluppano per aggiunta progressiva di acido fluoridrico all'acido silicico e conclude dalle sue misure che all'acido fluoridrico in soluzione acquosa compete la formola doppia H_2Fl_2 e può dar luogo a sali acidi del tipo $R^n . n(Fl_2H)$ ed a sali neutri del tipo $R^n nFl$.

Sull'acido libero e sui sali esistono le misure elettriche di Ostwald [3], di Walden [4], di Kohlrausch e Steinwher [5], di Fox [6] e quelle recentissime di Deussen [7].

L'Ostwald ha misurato la conduttività degli acidi alogenici liberi trovando pure una notevole differenza fra il comportamento dell'acido fluoridrico e quello degli altri tre acidi.

	HFl	HCl	HBr	HI
v	μ_{25}^0	μ_{25}^0	μ_{25}^0	μ_{25}^0
4	29.6	366	377	376
32	59.5	393	398	397
1024	224	—	405	404

Esso però differisce per i valori della conducibilità molecolare anche dagli acidi bibasici.

Recentemente Deussen ha studiato l'energia dell'acido fluoridrico misurando la velocità d'inversione dello zucchero di canna.

(1) Therm. Untersuch., *1*, 158; Guntz. Ann. chim. phys., 3, 5, (1884).
(2) Therm. Untersuch., *2*, 415 ff.
(3) Journal für. prak. Chemie, *32*, 302, (1885).
(4) Zeit. phys. Chemie, *2*, 58 (1888).
(5) Landolt, Phys. chem. Tabellen, 1905
(6) Zeit. anorg. Chemie, *35*, 135.
(7) Zeit. anorg. Chemie, *44*, 300, (1905).

La costante di inversione per l'acido fluoridrico è all'incirca 17 volte più piccola che quella trovata da Ostwald per l'acido cloridrico. Quando una molecola di acido fluoridrico è sciolta in 1000 litri l'acido è circa per metà dissociato. La costante di dissociazione dell'acido fluoridrico messa in confronto con quella dell'acido acetico (acido debole e contenente in soluzione concentrata molecole doppie) con quella di un acido bibasico debole come l'acido succinico e di un acido bibasico forte come l'acido fumarico, non fornisce nessun dato positivo per decidere se l'acido fluoridrico sia bibasico o possegga molecola doppia.

	Ac. acetico	ac. succinico	ac. fumarico	ac. fluoridrico
v	$k.10^4$	$k.10^5$	$k.10^5$	$k.10^5$
8	0,180	—	—	117
16	0,179	6,62	—	98,7
32	0,182	6,62	93	88,8
1024	0,178	6,68	110	78,2

Secondo Ostwald e Deussen la conduttività dell'acido fluoridrico è più piccola di quella dell'acido monocloracetico, mentre che la costante d'inversione per HFl $\frac{N}{1}$ è un po' più grande di quella dell'acido monocloracetico ed un po' più piccola di quella dell'acido fosforico

$$4,76 - 5,7 - 6$$

avvicinandosi più a quest'ultimo acido e molto meno all'acido arsenico che alla stessa normalità possiede una costante d'inversione di 4,65.

Per l'acido fluoridrico esiste perciò un parallelismo completo fra la velocità d'inversione e la conduttività.

Inoltre Deussen studiando la velocità d'inversione delle soluzioni diluite di acido fluoridrico trova che essa non può paragonarsi a quella di un acido monobasico come il formico nè a quella di un acido bibasico come l'acido solforico, ma rappresenta un termine intermedio fra un acido monobasico ed uno bibasico.

Interessante è pure il fatto studiato da Deussen della influenza dei sali neutri sopra il processo di inversione con l'acido fluoridrico. E' noto che l'aggiunta di sali neutri ad acidi di diversa energia accelera o ritarda la velocità di inversione, e precisamente per gli

acidi forti monobasici avviene una accelerazione, per gli acidi deboli una diminuzione. L'acido solforico acido bibasico tipico si comporta come un acido debole. Aggiungendo all'acido fluoridrico quantità crescenti di fluoruro potassico la velocità d'inversione viene ritardata per cui sicuramente esso si comporta come un acido debole ma anche come un acido bibasico.

Le misure di conduttività dei fluoruri vennero eseguite da Walden e da Kohlrausch e Steinwehr.

Dai valori di Walden per la conduttività equivalente delle soluzioni acquose si deduce:

	v	μ_{25^0}	
NaFl	1024	104,0	$\Delta = 11,0$
	32	93,0	
KFl	1024	126,1	$\Delta = 11,4$
	32	114,7	

Dai valori della conduttività equivalente delle soluzioni acquose a 18° di Kohlrausch e Steinwehr si deduce:

	v	μ_{18^0}
NaFl	1000	87,86
	200	77,03
KFl	1000	108,89
	200	97,73

Dai valori tanto di Walden come di Kohlrausch e Steinwehr risulta per i fluoruri neutri di soda e potassa un comportamento perfettamente analogo a quello dei cloruri corrispondenti: e l'acido fluoridrico si comporta come un acido monobasico.

Per studiare la costituzione dell'acido fluoridrico vennero eseguite anche alcune determinazioni di punto di congelamento delle soluzioni acquose, tanto dell'acido, quanto dei sali. I punti di congelamento delle soluzioni acquose dell'acido vennero eseguite già da tempo da Paternò e Peratoner [1]. Confrontando i valori dell'abbassamento molecolare dell'acido cloridrico e quelli dell'acido fluoridrico ed avendo trovato per il primo valori di circa 36 e per il secondo di circa 20 giudicarono in base alla legge Raoult che

[1] Atti dell'Acc. dei Lincei, (4) *6*, 306, (1890).

all'acido fluoridrico dovesse appartenere la formola doppia H_2Fl_2. Ora però dopo lo sviluppo della teoria di Arrhenius noi dobbiamo dare ai valori di Paternò e Peratoner un significato diverso, e cioè, mentre l'acido cloridrico è praticamente del tutto dissociato, l'acido fluoridrico non lo è che in piccola parte e quindi appunto da dette esperienze si deduce che all'acido fluoridrico spetta in soluzione acquosa la formola HFl. Appare perciò strano che la conclusione suaccennata di Paternò e Peratoner, che si poteva perfettamente comprendere all'epoca delle loro esperienze, sia riportata senza critica in trattati recenti come nel Moissan, *Traité de Chimie minérale* e nel Dammer, *Handbuch der anorganische Chemie* Band IV. Anzi se si calcolano i valori di *i* dalle esperienze crioscopiche di Paternò e Peratoner e si confrontano con quelli ricavati a concentrazioni uguali dalle determinazioni della conduttività elettrica di Ostwald si trovano numeri perfettamente concordanti.

Recentemente W. Biltz e I. Meyer [1] esaminando il comportamento crioscopico del fluoruro potassico in soluzione acquosa trovano che esso è dissociato secondo l'equazione $KFl \rightleftharpoons K^{\cdot} + Fl'$, perchè il peso molecolare dedotto dall'abbassamento del punto di congelamento è quasi la metà del calcolato. Infine Eggelins e I. Meyer [2] hanno trovato che il fluoruro di rubidio RbFl è dissociato abbastanza in soluzione ed il peso molecolare dedotto dal punto di congelamento è all'incirca la metà del teorico: mentre che il fluoridrato è dissociato secondo lo schema $Rb^{\cdot} + HFl'_2$ ed il peso molecolare calcolato dal punto di congelamento oscilla fra i valori di 63 — 65.5, mentre che il teorico è 124. Da ciò questi autori deducono che il fluoridrato di rubidio si comporta come l'acido fluoridrico bimolecolare.

Da uno sguardo generale alla letteratura riguardante la costituzione dell'acido fluoridrico si vede che la questione della grandezza molecolare di questo acido non è ancora risolta in modo completo.

Per consiglio del prof. G. Bruni, Direttore dell'Istituto chimico dell'Università di Padova, noi abbiamo cercato di risolvere la questione seguendo il metodo fondato sulle variazioni della conduttività elettrica di una determinata quantità di acido fluoridrico

(1) Zeit phys. Chemie, *40*, 202, (1902).
(2) Zeit. anorg. Chemie, *46*, 174, (1905).

durante la neutralizzazione con le basi: metodo usato da diversi autori e specialmente da Miolati e Mascetti (1) per precisare la costituzione di parecchi acidi inorganici polibasici.

Le determinazioni vennero eseguite alla temperatura di 25°. Il recipiente contenente gli elettrodi platinati e le soluzioni da esaminarsi era costituito da un bicchiere fatto completamente in paraffina. 2 ccm³ di acido fluoridrico purissimo misurati con apposita pipetta paraffinata venivano introdotti in un palloncino paraffinato e dopo aggiunta di quantità variabili di alcali si portava il volume a 50 ccm. La determinazione del titolo della soluzione di acido venne eseguita per via volumetrica usando come indicatore la fenolftaleina e seguendo esattamente le indicazioni del **Traedwell**.

2 ccm. di acido fluoridrico contengono gr. 0,00578 di HFl e vengono neutralizzati da ccm. 14,5 di KOH , NaOH , NH_3 $^N/_{50}$. Da cui risulta $v = 173$; $\mu_{25}{}^0 = 120,2$.

Numero dei ccm.³ di alcali $^N/_{50}$	KOH × 10³	NaOH × 10³	NH³ × 10³	Molecole di alcali per una di acido
0	0,695	0,695	0,695	0,00
2	0,616	0,598	0,598	0,277
4	0,569	0,539	0;563	0,554
6	0,543	0,493	0,554	0,832
7	0,540	—	—	0,970
7,25	0,538	0,482	0,553	1,00
8	0,558	0,489	0,559	1,109
10	0,575	0,511	0,577	1,386
12	0,613	0,527	0,624	1,664
14	0,660	0,565	—	1,941
14,5	0,676	0,574	0,703	2,00
16	0,752	0,614	0,725	2,219
18	0,900	0,759	0,739	2,496
20	1,085	0,923	0,755	2,774

(1) Gazz. chim. ital., 1901 *a*, pag. 93.

Conduttività specifiche

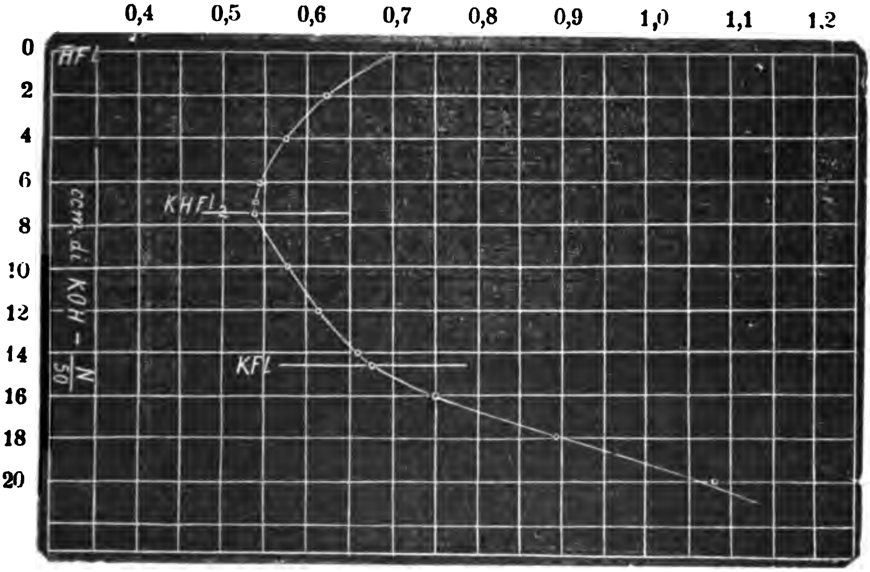


Fig. 1.

Conduttività specifiche

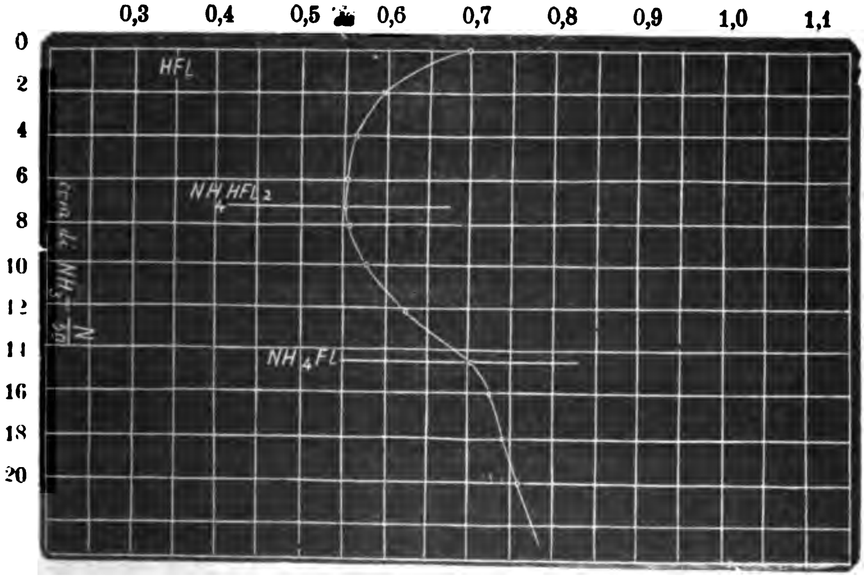


Fig. 2

Per i sali neutri si calcolano le seguenti conduttività molecolari: KFl — 117; NaFl — 98,3; cifre che stanno in accordo assai soddisfacente con quelle di Walden.

Dall'esame dei valori dati nella tabella e dalla rappresentazione grafica di essi appare evidente che l'acido fluoridrico si comporta come un acido bibasico a funzione mista cioè come formato da un acido monobasico forte e da un acido monobasico debole: esso assomiglia all'acido solforoso, selenioso, cromico, arsenico, fosforoso studiati dal Miolati.

Per calcolare le frazioni di molecola richieste per neutralizzare una molecola di acido noi abbiamo dovuto introdurre nel calcolo il peso molecolare corrispondente a H_2Fl_2.

Allora si vede che quando si aggiunge per una mol. di H_2Fl_2 una molecola di alcali si ha un minimo nel valore della conduttività specifica, corrispondente alla formazione di $K^{\cdot} | HFl'_2$: ed un'altra variazione brusca dei valori di conduttività quando è raggiunta la neutralizzazione completa.

Il sale acido conduce meno del sale neutro almeno nelle soluzioni piuttosto concentrate con le quali noi abbiamo operato.

Istituto di Chimica generale, R. Università di Padova, luglio 1907.

Condensazione di aminossiacidi con aldeidi della serie aromatica.

Nota I. di ERNESTO PUXEDDU.

(Giunta il 19 ottobre 1907).

Salvo un ulteriore ampliamento del lavoro mi propongo d'indagare la capacità di reazione tra le diverse aldeidi e alcuni aminossiacidi della serie aromatica. In questa prima nota presento i risultati finora ottenuti limitandomi alla semplice descrizione dei prodotti di condensazione: mi riserbo di comunicare in seguito, con un materiale sperimentale più copioso e concludente, le leggi che regolano questa serie di reazioni mettendole a confronto con quelle già determinate e che si riferiscono alla condensazione delle diverse basi organiche con le amine.

Chi per il primo si occupò diffusamente ed esaurientemente di tali ricerche è stato H. Schiff, il quale da oltre quaranta anni iniziò una lunga serie di studi in questo campo, proseguendola poi con numerosi lavori. Egli rappresenta in generale la reazione tra le aldeidi e le basi organiche mediante lo schema (¹):

$$C_n H_m(NH_2)^x + (R - CHO)^x = xH_2O + C_n H_m(N = CHR)x$$

Talvolta è una molecola di anilina che si combina con una d'aldeide: tal'altra due di anilina reagiscono con due di aldeide. Studiando i prodotti di condensazione di moltissime aldeidi tanto della serie alifatica come di quella aromatica con le diverse aniline si ottengono prodotti di costituzione svariata e spesso molto complessa.

Stenhouse (²) condensando il furfurolo con l'anilina e con la toluidina ottenne dei prodotti di addizione senza eliminazione di acqua della formula cioè:

$$HCl, C_5H_4O_2, 2C_6H_7N$$

Di tal composto si conosce il cloridrato e non la base libera (³) la quale quando si forma dal sale è resinosa e non analizzabile. La metanitroanilina (1,3) e la paranitroanilina (1,4) si comportano col furfurolo in modo analogo: ma la loro combinazione avviene secondo rapporti equimolecolari a differenza del prodotto d'addizione suddetto, che contiene una molecola di aldeide e due di anilina. Oltre questi citati moltissimi altri derivati furono ottenuti dal furfurolo: essi hanno massimo interesse sia per il diverso comportamento che le basi presentano con questa aldeide, sia anche perchè sono ben sovente prodotti cristallizzati e di facile purificazione. Inoltre mostrano una spiccata tendenza a formare cloridrati e quando vengono trattati in soluzione alcoolica con acido cloridrico, rivelando in tal modo un notevole carattere basico. H. Schiff (⁴) ne ha descritto un gran numero: combinazioni del furfurolo con diverse aniline, con monoammine secondarie, con diammine, triammine, con amino e ossiaminoacidi. Le alchilamine, gli aminoacidi

(¹) Gazz. chim. it., *8*, (1878) p. 183.
(²) Annalen d. chem. *156* p. 197
(³) Gazz. chim. it. *10* (1880). p. 60
(⁴) Gazz. chim. it. *17*, (1887), p. 329

della serie alifatica, la tiourea, gli alcaloidi vegetali ed altre basi non mostrano nessuna tendenza a combinarsi col furfurolo.

Nei derivati furfurolici hanno carattere di materie coloranti più quelli che si ottengono dagli acidi aminosalicilici di quelli risultanti dagli aminofenoli.

Alcune di queste reazioni, come per esempio quella che si produce facendo agire sulla soluzione acida del furfurolo un po' di urea, in cui si produce una magnifica colorazione violetta intensa [1] servono bene per identificare alcuni prodotti.

Degne di menzione sono anche le condensazioni che hanno luogo tra le dialdeidi e le basi organiche [2]. Il gliossale reagisce con l'anilina e dà un composto $C_{28}H_{24}N_4$ risultante da due molecole di aldeide con quattro di base mediante eliminazione di quattro molecole d'acqua, mentre quando reagisce con la benzidina ciò avviene in rapporti equimolecolari non solo ma anche senza eliminazione di acqua secondo la seguente equazione

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - NH_2 \\ | \\ C_6H_4 - NH_2 \end{array} + \begin{array}{l} OHC \\ \quad | \\ OHC \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_4 - NH - CH.OH \\ | \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_4 - NH - CH.OH \end{array}$$

in modo che prende origine un composto che verosimilmente ha la costituzione indicata dalla formula precedente.

Non meno degne di nota sono le reazioni tra le aldeidi e l'urea [3] reazioni variabili col variare delle condizioni sperimentali, facendo reagire le aldeidi in soluzione acquosa concentrata si forma una diurea: l'azione diretta delle aldeidi sull'urea polverizzata produce una triurea: se infine nella condensazione si fa intervenire l'azione del calore si ottengono poliuree di costituzione complessa.

Gli aminofenoli reagiscono con le aldeidi in modo perfettamente normale a molecole uguali e con eliminazione d'acqua. Il rendimento è quasi teorico. I composti che prendono origine son ben cristallizzati e formano cloridrati e cloroplatinati. [4].

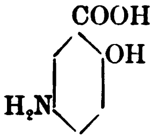
Anche gli aminoacidi aromatici reagiscono con aldeidi dando luogo a sostanze coloranti: così dall'acido aminobenzoico e dal

(1) Gazz. chim. it., *7* (1877), p. 318.
(2) Gazz. chim. it., *8*, (1878).
(3) Gazz chim. it., *8*, (1878).
(4) Gazz. chim. it., *10* (1880), p 63.

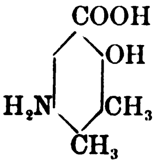
furfurolo si ottiene una sostanza di colore della fuxina e in forma di aghi dicroici. [1].

Della capacità di reazione tra le aldeidi e gli ossiaminoacidi aromatici non si conosce molto. In un lavoro già citato [2] si trova descritto il composto originantesi dalla condensazione dell'acido 5-aminosalicilico col furfurolo. Lo stesso acido sciolto allo stato di cloridrato nell'acqua e trattato con aldeide salicilica fornisce un derivato che però contiene l' $^1/_2$ $^0/_0$ di cenere.

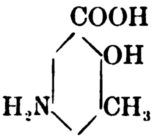
Nelle esperienze da me eseguite ho voluto completare le conoscenze che si hanno finora sulle condensazioni degli aminossiacidi con le diverse aldeidi della serie aromatica. A questo scopo ho intrapreso lo studio dei seguenti ossiacidi amidati:



5-aminosalicilico



amino m-cresotinico



amino o-cresotinico

in combinazione con le aldeidi benzoica, m-nitrobenzoica, salicilica cinnamica e piperonilica.

Altre aldeidi verranno prese in esame in seguito: per adesso comunico i risultati delle esperienze condotte a termine.

Gli aminoacidi adoperati furono ottenuti riducendo i corrispondenti azocorpi con la fenilidrazina [3].

Tutte le condensazioni furono eseguite mescolando quantità uguali di aldeide e di aminossiacido: l'aldeide sciolta a temperatura ordinaria in una piccola quantità di alcool comune si tratta con l'aminossiacido ben purificato e polverizzato. Il miscuglio si agita fortemente e continuamente per alcune ore o anche per alcuni giorni secondo i casi lasciandolo poi a riposo. Il prodotto della reazione si filtra e la parte insolubile si cristallizza dall'alcool ordinario. Certe volte nella soluzione alcoolica si trova disciolta buona parte del prodotto di condensazione.

La velocità con cui avviene la reazione è varia: quasi istantanea è la combinazione dell'aldeide salicilica con l'acido amino-

[1] Gazz. chim. ital., *10*, p. 68

[2] Gazz. chim. it., *17*, (1887), 329

[3] Gazz. chim. it., *36* II, 87.

salicilico, rapide sono le condensazioni degli altri acidi aminici con la stessa aldeide, lente infine altre reazioni, come quella tra l'acido aminosalicilico e il piperonal.

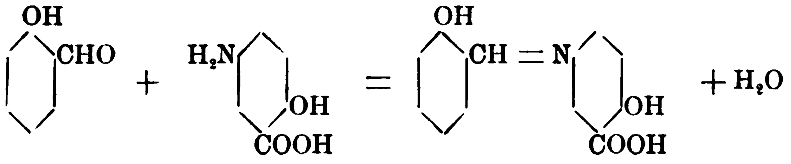
In generale i tre aminossiacidi si combinano velocemente e completamente con l'aldeide salicilica, senza che resti aminoacido inalterato, con formazione di prodotti ben cristallizzati e definiti, di notevole carattere acido, solubili però oltre che negli acidi inorganici anche negli idrati alcalini con soluzioni giallo-rosse e nei carbonati con colorazione giallo-paglierina. Anche la condensazione con l'aldeide cinnamica si produce rapidamente con gli acidi aminosalicilico e amino o-cresotinico: stentatamente invece e in piccola proporzione con l'acido amino m-cresotinico: analogo comportamento mostra l'aldeide m-nitrobenzoica, la quale mentre reagisce con i primi due acidi non entra in reazione con l'ultimo. Il piperonal si condensa soltanto con l'acido aminosalicilico.

Veramente strano appare il comportamento dell'aldeide benzoica: essa messa a reagire separatamente con i tre acidi e tenuta in intimo contatto con essi non mostra nessuna tendenza a combinarsi nemmeno dopo molti giorni. Naturalmente, dato che le esperienze da me condotte sono fatte alla temperatura ordinaria e senza l'intervento di nessun agente condensante, per quanto blando non è da escludersi che variando in modo conveniente le condizioni dell'esperienza anche l'aldeide benzoica possa reagire con gli ossiaminoacidi come le altre aldeidi.

Dalle poche esperienze eseguite e descritte in questa nota e da altre in corso di studio si può dire con sicurezza che la tendenza a condensarsi delle aldeidi con gli aminossiacidi dipende dalla costituzione degli entrambi reagenti. Nelle aldeidi i radicali negativi sviluppano tale proprietà; così l'aldeide salicilica e la m-nitrobenzoica facilmente si combinano con gli aminossiacidi a differenza dell'aldeide benzoica inerte. Anche la presenza di una catena grassa non satura, che compare nell'aldeide cinnamica, conferisce al gruppo aldeidico un potere condensante. D'altra parte la posizione relativa dei gruppi sostituenti nei due acidi aminocresotinici esercita notevole influenza come sarà mostrato nella parte sperimentale.

Riguardo alla formola di costituzione da attribuirsi ai prodotti di condensazione, seguendo i dati analitici e il modo di formazione non ci può essere dubbio.

Nel caso per esempio dell'aldeide salicilica e dell'acido 5-aminosalicilico avremo:



PARTE SPERIMENTALE

1. — *Acido 5-aminosalicilico e aldeide benzoica.*

In una boccetta si mescolano gr. 5 di acido aminosalicilico, ottenuto riducendo il corrispondente azocomposto, ben polverizzato, con egual peso di aldeide benzoica pura: per favorire il contatto tra i due reagenti si aggiungono gr. 100 di alcool ordinario. Il miscuglio si agita fortemente ma non si osserva nessun cambiamento di colore nè la formazione di un prodotto nuovo. Dopo molte ore si nota una colorazione rossa dell'alcool, dovuta probabilmente a tracce d'impurezze dell'aminoacido. Si è filtrato dopo alcuni giorni e sul filtro è rimasto inalterato tutto l'acido aminosalicilico. Nella soluzione alcoolica oltre l'aldeide benzoica non s'è trovato nessun composto.

2. — *Acido 5-aminosalicilico e aldeide m.nitrobenzoica.*

Gr. 4 di acido aminosalicilico si son mescolati in un mortaio con circa l'eguale quantità di aldeide m.nitrobenzoica. Al miscuglio si sono aggiunti 100 gr. di alcool e il tutto si è lasciato reagire a temp. ord. procurando di attivarne la condensazione mediante l'agitamento. Dopo qualche tempo si è notata la comparsa di una sostanza debolmente gialla di aspetto cristallino ben differente dai reagenti.

Filtrando il prodotto della reazione si ottiene un precipitato abbondante difficilmente solubile nei solventi organici comuni.

Cristallizzato dall'alcool bollente si depone in aghi prismatici gialli fondenti a 245° con decomposizione.

Sostanza gr. 0,2140; CO_2 gr. 0,4602; H_2O gr. 0,0760.

Sostanza gr. 0,2884; azoto cc. 24.7 alla temp. di 20° e alla press. di 763,8.

Calcolato per $C_{14}H_{10}O_5N_2$: C 58,7; H 3,4; N 9,7.
Trovato %: C 58,6; H 3,9; N 9,8.

Il prodotto si scioglie bene a freddo nell'idrato sodico e potassico con una colorazione giallo-rossa: nei carbonati alcalini si scioglie meglio a caldo in un liquido giallo pallido. Anche negli acidi inorganici diluiti si scioglie più a caldo che a freddo con colorazione gialla. La soluzione cloridrica trattata con cloruro ferrico si colora sensibilmente in rosso dapprima e poi in bruno: trattando invece il composto con una soluzione concentrata eterea di cloruro ferrico si ha subito una colorazione bruno-nera intensa.

3. — *Acido 5-aminosalicilico e aldeide salicilica.*

Il prodotto di condensazione risultante è già noto, come ho detto nella parte generale.

Fu ottenuto mescolando una molecola di cloridrato dell'acido aminosalicilico con una molecola di aldeide e aggiungendo alla soluzione un'altra molecola di acido libero.

Io l'ho preparato seguendo il metodo già descritto e cioè mescolando i due reagenti a temp. ord. in presenza di un po' di alcool. La reazione in questo caso si manifesta sin dal primo momento con una colorazione giallo-rossa del liquido alcoolico e col rapido depositarsi di una massa cristallina dello stesso colore.

Si può cristallizzare dall'alcool ordinario e si presenta in bei cristalli prismatici dicroici, fondenti a 247°.

Sostanza 0,2338; CO_2 gr. 0,5592; H_2O gr. 0,0994.

Sostanza 0,5010; azoto cc. 23 alla pressione di 764 mm. e alla temp. di 20°.

Calcolato per $C_{14}H_{11}O_4N$: C 65,3; H 4,3; N 5,4.
Trovato %: C 65,2; H 4,7; N 5,2.

Con cloruro ferrico si comporta come il precedente.

Il prodotto è assai poco solubile nei solventi organici comuni ad eccezione dell'alcool dal quale cristallizza per raffreddamento.

Negli idrati e nei carbonati alcalini si comporta analogamente al prodotto precedente. Sciogliendone una certa quantità nell'acido cloridrico diluito e bollente si sviluppa l'odore dell'aldeide salicilica, segno che è avvenuta una decomposizione della sostanza. Filtrando dalla soluzione si depone col riposo una sostanza gialla che è probabilmente un miscuglio di sostanza inalterata e del suo

cloridrato. Infatti sciolta in acido nitrico diluita precipita con nitrato d'argento, ma analizzando il precipitato si trova una percentuale di cloro che differisce troppo da quella corrispondente ad un possibile cloridrato. $C_{14}H_{11}O_4N.HCl$. Nel trattamento del prodotto di condensazione con acido cloridrico dopo separata la sostanza gialla in parola si separano dalle acque madri dei bei cristalli giallo-bruni, che non ho potuto esaminare causa l'esiguità del prodotto.

4. — *Acido 5-aminosalicilico e aldeide cinnamica.*

La condensazione eseguita nel modo anzidetto avviene anche qui rapidamente ed è contrasegnata dal comparire di una colorazione rossa nel liquido alcoolico. Si forma una massa rosso-carminio solubile nell'alcool bollente donde si depone cristallina col raffreddamento. Aghi prismatici fondenti a 130° con decomposizione.

Sostanza gr. 0,4611; azoto cc. 20 alla temp. di 22,1 e alla pressione di 758 mm.

Calcolato per $C_{16}H_{13}O_4N$: N 4,7; trovato: N. 4,8.

Comportamento con le basi e i carbonati simile al composto precedente. Fatta bollire con acido cloridrico diluito manifesta l'odore dell'aldeide cinnamica. La soluzione trattata con cloruro ferrico imbrunisce lentamente.

5. — *Acido 5-aminosalicilico e piperonalio.*

La reazione non si manifesta che dopo un certo tempo. Dopo due giorni separando con la filtrazione la massa cristallina depositatasi la condensazione si mostra completa. Il prodotto fonde decomponendosi a 250°.

Sostanza gr. 0,5160; azoto cc. 22 alla temperatura di 22° e alla pressione di 760 mm.

Calcolato per $C_{15}H_{11}O_5N$: 4,7; Trovato %: 4,8.

Il composto si comporta analogamente ai precedenti.

6. — *Acido amino o-cresotinico e aldeide benzoica.*

L'acido amino o-cresotinico è preparato per riduzione con fenilidrazina dal corrispondente azocomposto. L'aminossiacido, che in tal modo si ottiene sotto forma di una polvere giallastra, si pu-

rifica sciogliendolo nel carbonato sodico e riprecipitandolo con acido acetico comune.

Facendolo reagire in quantità eguale con l'aldeide benzoica non mostra nessuna tendenza a condensarsi. La soluzione alcoolica dopo alcuni giorni si colora in rosso bruno ma concentrata non lascia deporre nessuna sostanza nuova.

Il comportamento dell'aldeide benzoica rispetto agli ossiaminoacidi si mantiene anche qui come nel caso dell'acido aminosa licilico perfettamente indifferente.

7. — *Acido amino o-cresotinico e aldeide m-nitrobenzoica.*

La comparsa del gruppo NO_2 ridesta nell'aldeide l'attività di combinazione come fu osservato precedentemente.

La reazione si compie con facilità e prende origine una massa leggermente gialla costituita di minutissimi cristalli prismatici. Il prodotto si può cristallizzare sciogliendolo in alcool bollente e raffreddando la soluzione con ghiaccio.

Imbrunisce a 245° e fonde decomponendosi a 250°.

Sostanza gr. 0,3710; azoto cc. 30 alla temperatura di 20° e alla pressione di 756,2 mm.

Calcolato per $C_{15}H_{12}O_5N_2$: N 9,0; trovato %: N 9,2

Poco solubile nei solventi organici. Negli idrati e nei carbonati alcalini come pure negli acidi minerali diluiti si scioglie in piccola quantità a freddo, completamente a caldo.

Con cloruro ferrico si comporta come i prodotti precedenti.

8. — *Acido amino o-cresotinico con aldeide salicilica.*

La preparazione del prodotto è stata fatta nel solito modo. La reazione si rende manifesta quasi istantaneamente con una colorazione giallo-rossa dell'alcool. Il prodotto che si forma è assai solubile nell'alcool, dal quale cristallizza col raffreddamento. Il rendimento è teorico. Piccoli mammelloni che cominciano ad alterarsi a 223° e a 230° fondono decomponendosi.

Sostanza gr. 0,1496; azoto cc. 6,7 alla temperatura di 19° e alla pressione di 757,6 mm.

Calcolato per $C_{15}H_{13}O_4N$: N 5,1; trovato %: N 5,1.

A freddo si scioglie negli idrati e nei carbonati alcalini: nell'acido cloridrico si scioglie col riscaldamento svolgendo odore

di aldeide salicilica. Messo a contatto con cloruro ferrico sublimato dá luogo alla formazione di una massa bruna solubile nell'acqua.

9. — *Acido amino o-cresotinico e aldeide cinnamica.*

Anche questa condensazione si manifesta prontamente: dopo poche ore di agitamento tutto il miscuglio si trasforma in un magma rosso carminio composto di prismi aghiformi. Lo si cristallizza sciogliendolo in alcool bollente e facendo raffreddare la soluzione con ghiaccio.

Lasciando la soluzione a se stessa si depone col riposo il prodotto gelatinoso.

Quando si cristallizza dall'acido acetico mostra un colorito rosso vinoso assai intenso. Comincia a fondere a 175°, oltre questa temperatura si decompone lentamente.

Sostanza gr. 0,4401; azoto cc. 19 alla temperatura di 20 e alla pressione di 764 mm.

Calcolato per $C_{17}H_{15}O_3N$: N 4,9, trovato $^0/_0$: N 4,9.

Si scioglie assai poco nei solventi organici ad eccezione dell'alcool e dell'acido acetico. Con gli acidi inorganici diluiti si scioglie a caldo svolgendo l'odore dell'aldeide cinnamica. Dalla soluzione alcalina si riprecipita con un acido minerale.

10. — *Acido amino o-cresotinico e piperonal.*

A differenza dell'acido aminosalicilico l'acido amino o-cresotinico non si combina col piperonal. Seguendo il modo solito di preparazione non si riesce infatti ad ottenere nemmeno in piccola quantità un prodotto di condensazione.

11. — *Acido amino m.cresotinico e aldeide benzoica.*

L'acido amino m.cresotinico è stato ottenuto nel modo già detto per il suo isomero *orto*.

Lo stesso si dica per la sua purificazione.

Dei tre aminossiacidi studiati il presente è quello che mostra minor tendenza a combinarsi con le aldeidi.

Messo a reagire con l'aldeide benzoica non entra in combinazione nemmeno dopo alcuni giorni durante i quali i due reagenti sono stati in intimo contatto tra di loro.

12. — *Acido amino m.cresotinico e aldeide m.nitrobenzoica.*

Nemmeno la presenza del gruppo negativo NO_2 vale a determinare l'attività di combinazione dell'aminoacido. In ciò l'acido amino m.cresotinico differisce dal suo isomero orto, che come ho detto prima, forma un prodotto di condensazione con l'aldeide m. nitrobenzoica. Su tale differente comportamento si può fondare un metodo per distinguere i due aminossiacidi, che per avere proprietà fisiche e chimiche simili difficilmente si possono differenziare in modo sicuro.

13. — *Acido amino m.cresotinico e aldeide salicilica.*

Si è operato nel modo noto. La reazione avviene assai rapidamente e si depongono in seno alla soluzione alcoolica dei magnifici cristalli prismatici di color bruno verde presentanti in modo caratteristico il fenomeno del dicroismo. Il prodotto si può facilmente purificare cristallizzandolo dall'alcool. Fonde decomponendosi a 223°.

Sostanza gr. 0,6288; azoto cc. 30 alla temperatura di 24,5 e alla pressione di 762 mm.

Calcolato per $C_{15}H_{13}O_4N$: N 5,1; Trovato °/₀ : N 5,3.

Il prodotto si comporta in modo perfettamente analogo al suo isomero, ottenuto dall'acido amino o.cresotinico

14. — *Acido amino m.cresotinico e aldeide cinnamica.*

La reazione avviene lentamente e limitatamente: dopo molti giorni il miscuglio dei due reagenti, preparato nel modo noto, contiene la maggior parte di essi inalterati.

Concentrando però la soluzione si riesce a far deporre una piccola quantità di sostanza cristallizzata in iscagliette prismatiche che si decompongono a 174°.

Sostanza gr. 0,6601; azoto cc. 28,5 alla temperatura di 20,1 e alla pressione di 763,8 mm.

Calcolato per $C_{17}H_{15}O_3N$: N 4,9; trovato $^0/_0$: N 4,9.

Il prodotto si comporta in modo del tutto analogo a quello ottenuto per azione dell'acido amino o.cresotinico sull'aldeide cinnamica.

15. — *Acido amino m.cresotinico e piperonal.*

Nemmeno dopo molti giorni non si riesce a ottenere nessun prodotto di condensazione.

Cagliari, Istituto di chimica generale.

Sulla solanina estratta dai germi e dai fiori del Solanum tuberosum Linn.

Nota di AMEDEO COLOMBANO.

(Giunta il 23 ottobre 1907).

Nella prima Memoria pubblicata in collaborazione col Prof. Oddo sulla *Solanina estratta dal Solanum sodomaeum*, di fronte alle notevoli differenze che si hanno nei caratteri analitici e quindi alle numerose formule grezze che si propongono per questa sostanza, si esponeva il dubbio che « sia dai vari solanum, che « dallo stesso, secondo lo stadio di vegetazione, si formino dei pro« dotti che pur avendo analogia di comportamento hanno compo« sizione diversa » (¹).

Questa supposizione però allora veniva espressa col massimo riserbo, non trascurando nello stesso tempo di notare che altre cause potessero influire su questi fatti, così ad es. i metodi di estrazione e quelli di purificazione, adottati per questo glucoside che pur si credeva, fino ad allora, facilmente saponificabile.

Allo scopo di poter chiarire questi fatti ho pertanto voluto stabilire delle esperienze al proposito estraendo, nelle stesse condizioni, la solanina da parti diverse d'uno stesso solanum e confrontando questi campioni tra loro e quindi con quella del *S. sodomaeum* estratta e purificata nello stesso modo e con la solanina che si ha in commercio.

Ho trovato così che la solanina estratta da parti diverse (germi e fiori) del *S. tuberosum*, pur variando nella quantità, presenta gli stessi caratteri fisici ed analitici, caratteri che essenzialmente non differiscono da quelli d'un campione di solanina del commercio, estratta sempre dal *S. tuberosum* ma in condizione e con metodo differente, mentre questi caratteri differiscono da quelli della solanina ottenuta dal *sodomaeum*.

Più ancora però che nei caratteri analitici (come è noto, i più piccoli errori sperimentali tollerabili in tutte le determinazioni di azoto, possono farne variare notevolmente la formula grezza) una

(¹) Gazz. chim. ital., *35*, (1905) I, 36.

differenza maggiore si nota subito nel comportamento chimico di questo glucoside di fronte agli acidi minerali diluiti, tanto a freddo che a caldo.

Giá F. Selmi fin dal 1877 aveva notato che « facendo sdoppiare certa solanina di derivazione ignota ma che pur possedeva « tutti i caratteri di purezza, se ne otteneva una solanidina il cui « cloridrato cristallizzava arborescente od a stella dall'alcool, mentre « con solanidina ricavata da solanina di Merck, il cloridrato si deponeva in grossi cristalli, per lo più isolati ed in forma di ta« vole prismatiche romboidali ed anche in ottaedri romboidali » (1).

Analoghe osservazioni erano state pur fatte da molti altri che si occuparono dell'argomento, ma fu fin dalla prima Nota, testè citata, che il Prof. Oddo ed io constatammo, a questo proposito, un fatto certamente notevole e decisivo: quello cioè che due campioni di solanidina, uno da noi ottenuto dalla solanina del *sodomaeum* ed un altro del commercio (da solanina del *tuberosum*) fondevano — allo stesso termometro — a temperatura diversa: il primo bene a 190-192° (e dopo raffreddamento rifondeva alla stessa temperatura) e l'altro a 210-214° (2).

Riconfermando ora, in altro modo, questo dato così interessante per uno dei prodotti di scissione della solanina di origine diversa, ho trovato un'altra differenza che esiste fra le *solanine stesse* provenienti da questi due diversi solanum *(sodomaeum* e *tuberosum):* il comportamento cioè diverso che esse hanno di fronte *agli acidi minerali diluiti a freddo.*

Mentre la solanina estratta tanto dai germi che dai fiori del *S. tuberosum*, trattata con soluzioni acquose di acidi (HCl) forma sali corrispondenti solubili nell'acido stesso. quella invece estratta dal *sodomaeum* forma dei sali insolubili (3).

Così basta sciogliere la solanina in soluzioni diluite di acido cloridrico (e lo stesso avviene, sebbene meno facilmente, col ni-

(1) Enc. Selmi, Vol. X.

(2) Gazz. chim. ital. l. c.

(3) La formazione di questo interessante sale che forma la solanina del *sodomaeum* mi viene privatamente confermata dal ch.mo Prof. Oddo, il quale mi scrive d'averlo ottenuto anch'egli durante lo scorso anno scolastico e di essersene occupato in un esteso lavoro fatto — in collaborazione col Dott. Caesaris e di prossima pubblicazione — sulla costituzione della solanina del sodomaeum.

trico e solforico, mentre nessun indizio di formazione ho avuto cogli acidi organici), perchè dopo poche ore si depositi un cloridrato cristallino in splendidi ciuffi aghiformi che fondono a 208°-209°. Questo cloridrato, solubile in acqua, facilmente forma sali doppi ben fusibili coi cloruri di platino, d'oro e di mercurio e trattato con idrati alcalini si decompone e dá acido cloridrico e *solanina* che presenta tutti i caratteri del prodotto di partenza.

Detto cloridrato, all'analisi, dá una percentuale di alogeno di molto inferiore a quello che dà il cloridrato da noi precedentemente ottenuto per precipitazione cioè con etere, del sale dalla sua soluzione alcoolica, e ne differisce da esso, oltre che nel punto di fusione, per altri caratteri fisici e per la maggiore stabilitá.

Diversamente dalla solanina del *sodomaeum* si comporta invece quella del *tuberosum*. Difatti una certa quantitá di essa (estratta con lo stesso processo e purificata nello stesso modo) trattata in eguali condizioni con acido cloridrico diluito, e lascia a in riposo, neppure dopo più di un mese dà indizio alcuno di cristallizzazione o precipitazione e separata dalla soluzione acida la base, questa presenta gli stessi caratteri del prodotto di partenza.

Inoltre trattando la solanina del *sodomaeum*, riottenuta dal cloridrato insolubile e la solanima del *tuberosum* riottenuta dal sale solubile, con soluzione diluita e bollente di acido cloridrico, entrambe dànno un cloridrato di solanidina insolubile ed uno zucchero che riduce il reattivo di Fehling; però mentre dalla solanina del *sodomaeum* si ha una solanidina che si scioglie difficilmente in etere, e dopo ripetuti trattamenti fonde a 190°-192° (e dopo raffreddamento rifonde alla stessa temperatura) invece dalla solanina del *tuberosum* si ha una solanidina che giá a freddo è facilmente solubile in etere, dal quale poi cristallizza in bellissimi aghi setacei che dopo una o due cristallizzazioni, fondono a 210°-215°.

Uguali risultati si hanno parimenti con la solanidina ottenuta dalla solanina del *tuberosum* del commercio, e gli stessi caratteri di solubilità, cristallizzazione e fusione si ha per campioni diversi di solanidina di Merck e di Kahlbaum ottenuta dal *tuberosum*.

Io credo pertanto che la differenza dei caratteri fisici e chimici dei vari campioni di solanina, estratta e purificata sempre in eguali condizioni, possa fin da ora autorizzarci ad asserire che la natura della solanina varia a seconda del solanum da cui deriva

e che la solanina estratta dal *S. tuberosum* è essenzialmente diversa da quella del *sodomaeum* il che è anche confermato dal fatto che un loro prodotto di decomposizione (la solanidina) si presenta con differenti caratteri.

Io ho in corso di studio la solanidina da me ottenuta dalla solanina del *tuberosum*, e diversi campioni di solanidina del commercio, e presto potrò renderne noti i risultati non privi di interesse; dirò solo per il momento che questi fatti, almeno colle esperienze finora eseguite, non trovano la loro spiegazione in una differenza stereochimica poichè per i caratteri ottici (potere rotatorio) le due solanine e le due solanidine non sono essenzialmente differenti.

PARTE SPERIMENTALE

Estrazione della solanina dai germi del S. tuberosum.

L'estrazione della solanina dai germi del s. tuberosum venne fatta nel modo descritto nella seconda Nota pubblicata in collaborazione col prof. Oddo a proposito della solanina del sodomaeum (1).

Kg. 50 di germi di patate, lunghi dai 2 ai 4 centim. ed ottenuti per germogliazione all'ombra vengono minutamente triturati in un mortaio e messi a macerare per 24 ore circa in un bagno contenente il 2,5 °/₀ di acido solforico ordinario, agitando di tanto in tanto la massa completamente immersa nel liquido. Passato quel tempo si filtra attraverso filtri di lana, si lava prima il residuo sul filtro con acqua acidulata con H_2SO_4 e con acqua e si spreme quindi in torchietto. La soluzione filtrata, quasi limpida, di color giallo, si alcalinizza con idrato sodico sino a reazione alcalina. Si nota in questo modo, come nella estrazione della solanina del sodomaeum, la formazione d'un precipitato voluminoso, abbondante, bruno, mentre contemporaneamente le acque che lo contengono si colorano in rosso sangue molto più debolmente però di quello che avviene per il sodomaeum.

Raccolto dopo un pò di tempo questo precipitato su filtro anch'esso di lana, si lava con acqua finchè le acque passano incolore, si distende quindi su cartoni assorbenti ed il prodotto secco così ottenuto si polverizza e si fa bollire con alcool concentrato. L'al-

(1) Berichte *38*, 2755 (1905) e Gazz. chim. ital. (1906,) I, 390.

cool filtrato si distilla a metà volume, si aggiunge poi acqua sino ad incipiente precipitazione, si fa bollire di nuovo e si filtra per filtro di carta. Col raffreddamento del solvente si deposita subito la solanina in bellissimi cristalli aghiformi, setacei, bianco sporchi, che raccolti e lavati con alcool diluito restano poco colorati.

Si ottiene così, dopo la prima cristallizzazione gr. 125 circa di prodotto. Il rendimento quindi è del circa il 2 $^1/_2$ $^0/_{00}$, rendimento che ho potuto controllare con diverse estrazioni fatte sempre in egual modo e con germi più o meno lunghi ed ottenuti o all'ombra, all'aria, od anche tenendoli sotto cumuli di terra umida. La media invece data dalla maggior parte dei chimici, che si occuparono dell'argomento, è solo dell' 1$^0/_{00}$.

Operando in queste condizioni non sono mai riuscito a separare traccia di solanina amorfa (solaneina) descritta da Firbas [1].

Per purificare la solanina così estratta si seguì il metodo descritto nell'ultima Nota [2] usando però alternativamente l'acido solforico e l'acido cloridrico [3].

Si cristallizza perciò il prodotto estratto, ancora una o due volte dall'alcool a circa ottanta per cento, quindi si scioglie in soluzione diluitissima di acido solforico o cloridrico puro, si filtra su doppio filtro di carta e si tratta con soluzione diluita di idrato sodico sino a leggera reazione alcalina. Il precipitato che subito si forma raccolto dopo qualche tempo, lavato esaurientemente con acqua distillata, si cristallizza ancora una o due volte dall'alcool sino ad ottenere, al microscopio cristalli ben netti.

Il prodotto così purificato e che tanto al occhio nudo che al microscopio si mostra in bellissimi cristalli aghiformi minuti e finissimi, presenta, rispetto al calore tutti quei caratteri descritti nell'ultima Nota testè citata, caratteri i quali dimostrano che per questa sostanza ben poca fiducia si può avere nel punto di fusione.

Così riscaldata in doppio bagno di acido solforico la fusibilità varia anche in frazioni di uno stesso campione, avvenendo la de-

(1) Monatshefte für Chemie, 1889, *10*, p. 541, 560

(2) Rend. Acc. Lincei, XV, 2^0 sem., fasc. 59 p. 313; Gazz. chim. ital., *36*, II, (1906).

(3) L'acido cloridrico è stato adoperato, perchè se durante l'estrazione fosse avvenuta una idrolisi con formazione di solanidina, questa venisse separata come cloridrato insolubile.

composizione a temperatura più o meno elevata a seconda che si riscalda più o meno rapidamente.

A media fiamma comincia ad imbrunire leggermente a 245°, aumentando sino a 255°; a 260° cominciano a notarsi alcune goccioline e la massa si solleva svolgendo bolle di gas a 262°-263°.

Le acque madri alcaline, dalle quali si era separata la solanina e che erano di color rosso-sangue, trattate con soluzioni di acido solforico diluito, diedero un precipitato colloso nel quale vegeta rapidamente una ricca colonia di muffe, mentre esse stesse si decoloravano. Filtrato il precipitato, le acque alcalinizzate riacquistano il color rosso-sangue e trattate con cloruro ferrico si colorano in un debole color verde.

Come si vede, contengono anch'esse, analogamente alle acque madri della solanina del *sodomaeum* una sostanza solubile che funziona da indicatore, ma in quantità tanto piccola che col metodo (¹) adoperato con buon esito nel caso del s. *sodomaeum*, non sono riuscito ad estrarre.

Saturando difatti il liquido filtrato con sale ed estraendo con etere a caldo, coll'apparecchio Mameli (²), ottenni un piccolo residuo che però non riuscii a cristallizzare e determinarne il punto di fusione.

Risultato quasi analogo si ebbe lasciando immersi, per una notte intera, in soluzione di carbonato sodico, i germi dai quali avevo estratto la solanina. Filtrate, si ebbero le acque colorate in rosso-sangue che si decolorano per azione di soluzioni diluite di acido solforico, ma il prodotto estratto con etere è in quantità piccolissima.

Esso tuttavia si comporta con cloruro ferrico e con gli alcali come il prodotto separato dal sodomaeum.

Miglior risultato ebbi invece durante l'estrazione della solanina dai fiori del tuberosum in cui riuscii a separare un prodotto che fonde quasi alla stessa temperatura di quello estratto dal *sodomaeum*.

La solanina in questo modo ottenuta e purificata venne ana.

(¹) Berichte, *38*, 2755 (1905).
(²) Gazz. chim. ital., *36* (1906), I, 123.

lizzata, e semplicemente disseccandola nel vuoto su acido solforico sino a peso costante, e a 105° nel tubo Mitscherlich in corrente di aria secca.

Operando in queste condizioni ho però notato questo fatto: Tanto la frazione disseccata solo nel vuoto su acido solforico che quella seccata a 105°, dànno una percentuale di carbonio alquanto maggiore di quella finora data dai molti che hanno analizzato questa sostanza — estratta da uno stesso o da diversi solanum — e di poco minore per l'idrogeno, ma ambedue le frazioni — che pur provenivano da uno stesso campione — tanto per il carbonio che per l'idrogeno dànno risultati pressochè identici, quasi che la solanina seccata nel vuoto non perdesse a 105° dell'acqua e quella come tale finora data non fosse che l'acqua, che la sostanza per la sua forte igroscopicità, avesse assorbito durante le operazioni di passaggio.

Questo dubbio, sorto dal risultato di quattro analisi fra di loro concordanti, è invero un po' arrischiato e dovrà confermarsi con ricerche più dirette; in questo modo però si spiegherebbero tutte le differenze che da sperimentatore a sperimentatore si sono date sulle percentuali d'acqua di cristallizzazione della solanina e quindi anche sulle differenze fra le percentuali di carbonio ed idrogeno. Analisi:

Sostanza disseccata nel vuoto, su acido solforico, sino a peso costante:

I. Sost. gr. 0,1795; CO_2 gr. 0,4053; H_2O gr. 0,1371.
II. Sost. gr. 0,2245; CO_2 gr. 0,5042; H_2O gr. 0,1661.
III. Sost. gr. 0,7046; N cc. 14,82; T. 30°; H. 761,7 mm.

	Trovato %		
C	61,55	61,24	—
H	8,48	8,19	—
N	—	—	2,28

Sostanza disseccata a 105°:

I. Sost. gr. 0,2146; CO_2 gr. 0,4843; H_2O gr. 0,1600.
II. Sost. gr. 0,1712; — H_2O gr. 0,1255.
III. Sost. gr. 0,2955; CO_2 gr. 0,6666; H_2O gr. 0,2134.
IV. Sost. gr. 0,7376; N cc. 14; T. 14°,5; H. 756 mm.
V. Sost. gr. 0,7267; N cc. 13,95; T. 21°,5; H. 760,7 mm.
VI. Sost. gr. 0,7432; N cc. 13,65; T. 26°; H. 759,5 mm.

Trovato %

	I	II	III	IV	V	VI
C	61,50	—	61,31	—	—	—
H	8,24	8,14	8,10	—	—	—
N	—	—	—	2,22	2,18	2,03

Composizione media.

	seccata nel vuoto	seccata a 105°
C	61,39	61,40
H	8,33	8,16
N	2,28	2,14
O	28,00	28,30
	100,00	100,00

Ora, tenendo calcolo degli errori inevitabili d'analisi, la formula che si calcola da questi dati sperimentali è $C_{32}H_{51}O_{11}N$ che richiede:

C	61,38
H	8,23
N	2,23
O	28,16
	100,00

La determinazione del peso molecolare, fatta come per la solanina del sodomaeum, in soluzione acetica [1], conferma abbastanza questa formula, che però non può darsi come definitiva per la ragione già più volte accennata in questa e nelle precedenti Note pubblicate col prof. Oddo [2] e per cui sarà necessario ricorrere a composti e derivati con percentuale maggiore di azoto ed allo studio completo dei suoi prodotti di decomposizione.

Sostanza disseccata a 105°:

(1) Con risultato negativo ho tentato di determinarlo, usando bromuro di etilene che ha un abbassamento molecolare molto grande, ed altri solventi; n nessuno ho trovato che essa si scioglie in quantità apprezzabili e le soluzioni fatte a caldo, col raffreddamento riprecipitano.

(2) Gazz. chim. ital. (1905) II, 579; Rend. Acc Lincei (1906) XV, 2° sem., 317.

	Concentraz.	Abb. termom.	Peso molecol.
I.	0,7687	0,054	555,17
II.	0,051	0,070	585,55

Per $C_{32}H_{51}NO_{11}$ si calcola $M = 625.51$

La solanina estratta dai germi del *S. tuberosum* con lo stesso processo usato per quella del *sodomaeum* ed in eguali condizioni purificata, non presenta differenze fisiche troppo notevoli: la sua purificazione è però più facile ed anche variando le condizioni di cristallizzazione si ha sempre in minuti cristallini aghiformi setacei più leggeri e delicati di quelli della solanina del sodomaeum.

Il punto di fusione, come già si è accennato, pur presentando l'insieme dei caratteri di quest'ultima è sempre più basso tanto riscaldando a fiamma alta che a fiamma bassa e per quanto abbia insistito nella purificazione, tuttavia mai sono riuscito a notare un principio di decomposizione con sviluppo di bolle di gas ad un grado più alto di 262°-265°.

Uguale quasi del tutto è invece il suo comportamento rispetto ai solventi ed alla maggior parte dei reattivi generali degli alcaloidi che per brevità non riporto riferendomi a quelli già pubblicati (1). Accennerò solo, non avendolo noi fatto allora, che rispetto al reattivo di Mandelin, citato da Firbas (2) la solanina del *sodomaeum* si comporta ugualmente a quella del *tuberosum* da questo autore descritta ed a quella da me ottenuta tanto dai germi che dai fiori.

Come quella estratta dal sodomaeum (3), questa del tuberosum è dotata di potere rotatorio sinistrogiro abbastanza alto. Data però la sua poca solubilità in alcool (4) ho cercato di determinare il potere

(1) Gazz. chim. ital., l. c

(2) L. c.

(3) Gazz. chim. ital XXXV, II, 587.

(4) Gr. 0,4740 di s. secca neppure prolungando il riscaldamento, si riuscì a sciogliere in 50 cc. di alcool a 50° e lo stesso esito negativo si ebbe in altre prove, sciogliendo la sostanza in alcool a 80° e riportando il titolo a 50° con la quantità calcolata di acqua. — Con alcool a 75° ebbi una concentrazione del 0,2100 % ed osservata al polarimetro ai raggi del sodio, in tubo di 200 mm., a 16°, questa soluzione diede una deviazione media di 0.°21 colla quale si calcola $[\alpha]_D = 50,00$.

rotatorio specifico, non ancora noto per la solanina del tuberosum, adoperando soluzioni in acido solforico diluito in cui essa facilmento si scioglie, il che invece, come ho detto, non avviene con alcool concentrato o diluito.

In soluzione di acido solforico all' 1 $^{0}/_{0}$ (T. 25^{0}), ottenni:

	Concentraz.	Lungh. tubo	Deviaz. media	Pot. rot. specifico
I.	0,98	200 mm.	— 0^{0},83	— 42^{0}.34
II.	2,70	200 »	— 2^{0},19	— 42^{0},40
III.	2,70	100 »	— 1^{0},15	— 42^{0}.59

Per la solanina del sodomaeum (T. 24^{0}) si ebbe:

Concentraz.	Lungh. tubo	Deviaz. media	Pot. rot. specifico
1,12	200 mm.	— 1^{0},30	— 58^{0},31

La mancanza di prodotto mi ha impedito di poter controllare con altre questa determinazione.

Estrazione della solanina dai fiori del tuberosum.

Per quanto in molti trattati, nei quali è descritta la solanina ed il suo metodo di estrazione sia accennato che essa è contenuta in tutti gli organi del S. tuberosum, tuttavia che io sappia non era mai stata estratta dai fiori, o per lo meno il prodotto dei fiori non fu mai analizzato e studiato.

Allo scopo di avere la solanina da una parte che fosse più estremamente opposta ai germi dei tuberi, dai quali sempre si è estratta, ho voluto ricorrere ai fiori del tuberosum [1] ed ho trovato che essi contengono una percentuale molto grande di alcaloide (dal 6 al 7 $^{0}/_{00}$), alcaloide però che presenta tutti i caratteri fisici, chimici ed analitici di quello estratto dai germi.

Accennerò di passaggio che questa percentuale è ancora maggiore nelle bacche anche verdi dalle quali, in un saggio fatto, ne ho potuto separare circa il 10 $^{0}/_{00}$ (come colle bacche del sodomaeum), confermando in questo modo anche la credenza volgare della grande tossicita dei frutti delle patate.

L'estrazione della solanina dai fiori venne fatta con lo stesso

[1] Non ho potuto, per mancanza di materiale fare l'estrazione da bacche gialle ben mature, analogamente a come si era fatto col Prof. Oddo dal *sodomaeum.*

processo descritto per i germi e nelle stesse condizioni e metodo purificata.

Si ottiene in questo modo facilmente pura in bellissimi cristalli lucenti, incolori, perfettamente uguali a quelli ottenuti dai germi, piú minuti però e delicati di quelli avuti dal *sodomaeum*.

Seccata, nel solito tubo Mitscherlich, a 105° in corrente d'aria secca all'analisi dà:

I. Sost. gr. 0,2335: CO_2 gr. 0,5252; H_2O gr. 0,1760.

II. Sost. gr. 0,4834: N cc. 10,3; T. 24°,1; H. 758,4.

III. Sost. gr. 0,4101: N cc. 7,8, T. 23°,5; H. 762,4.

	Trovato °/₀			
C	61,32	—	—	
H	8,37	—	—	
N	—	2,38	2,16	(media 2,27)

per cui si calcola $C_{32}H_{51}NO_{11}$ la quale richiede:

C	61,38
H	8,23
N	2,23
O	28,16
	100,00

Questa solanina, che come si vede, corrisponde nella formula a quella data per la solanina estratta dai germi, rispetto al calore presenta gli stessi caratteri di quest' ultima, raggiungendone lo stesso punto di fusione e di decomposizione, non mai quello però dato dal *sodomaeum* quantunque i prodotti, macro e microscopicamente, presentassero uguali caratteri di purezza.

A media fiamma: a 225° ingiallisce leggermente, a 254° si nota qualche gocciolina di liquido, mentre tutta la massa va raggrumandosi; a 258° comincia la decomposizione con sviluppo di bolle di gas, che è completa a 260°-263°. — Si nota sempre durante il riscaldamento di questa solanina, che quando il bagno raggiunge i 250°-254° la sostanza assume, raggrumandosi, un aspetto gommoso giallo-rossastro, come di caramello, carattere che non si nota con la solanina (a uguale stato di purezza) del *sodomaeum* che assume invece un color bruno nerastro ([1]).

([1]) Vedi Riv. Chim. Farm. *22*, Vol. II, Fasc. 19.

Rispetto ai solventi ed ai reattivi più generali degli alcaloidi la solanina estratta dai fiori del *tuberosum* presenta caratteri quasi del tutto analoghi a quelli della solanina dei germi delle patate e delle bacche del *sodomaeum.*

La scarsa quantitá di prodotto puro, mi ha impedito di poter determinare il potere rotatorio ed il peso molecolare di questa solanina.

Solanina del tuberosum del commercio (Schuschardt).

Un campione di questa solanina che si trovava in laboratorio, venne purificata nelle stesse condizioni e modi descritti precedentemente: dopo due passaggi attraverso le soluzioni diluite di H_2SO_4 e di HCl, e dopo ripetute cristallizzazioni si ottenne in una massa bianca omogenea, costituita da minuti cristallini aghiformi del tutto uguali a quelli della solanina ottenuta dai germi e dai fiori e precedentemente descritta.

Anche questa rispetto al calore presenta quasi del tutto i caratteri giá notati per le altre: a 230° leggermente ingiallisce e continua così sino a 260° che incomincia a decomporsi più rapidamente mentre si hanno delle goccioline di liquido, a 262°-265° la decomposizione è completa.

Seccata a 105° in corrente d'aria secca all'analisi diede:

I. Sost. gr. 0,2060: CO_2 gr. 0,4633; H_2O gr. 0,1545.

II. Sost. gr. 0,4089: N cc. 8,09; T. 23°; H. 763,5.

	Trovato %	
C	61,26	—
H	8,33	—
N	—	2,24

per cui si calcola la formula $C_{32}H_{51}NO_{11}$, analoga a quella ottenuta colla solanina da me estratta con metodo diverso, tanto dai germi, che dai fiori del *S. tuberosum.*

Rispetto ai solventi ed ai reattivi più comuni degli alcaloidi questa solanina si comporta quasi analogamente alle altre.

Per il confronto, assieme ai dati analitici ed alle formule grezze proposte per le tre diverse solanine da me descritte riporto nella tabella seguente i dati analitici e le formule più recentemente proposte tanto per la solanina ottenuta dai germi delle patate, che quella delle bacche del *sodomaeum.*

Solanina del tuberosum.

	Gmelin (dai germi)	Zwenger e Kind (germi)	Firbas (germi)	Cazeneuve e Breteau (germi)	Hilger e Merkens	Colombano germi	Colombano fiori	Colombano camp. del commercio
C	61,98 (1)	60,01 (2)	61,08 (2)	60,30	61,65	(2) 61,39 — 61,40 (2)	61,32	61,26
H	8,67	8,4	8,90	8,67	9,76	8,33 — 8,16	8,37	8,33
N	0.5 — 2,00	1,36	1,34 — 1,56	2,56	1,59	2,28 — 2,14	2,27	2,24
Form.	$C_{44}H_{71}O_{16}$	$C_{43}H_{71}O_{16}N$	$C_{52}H_{93}NO_{18}$ $C_{53}H_{93}NO_{12}$ $^1/_2\,H_2O$	$C_{28}H_{47}NO_{10}$	$C_{52}H_{77}NO_{18}$	$C_{32}H_{51}NO_{11}$	$C_{32}H_{51}NO_{11}$	$C_{32}H_{51}NO_{11}$

(1) Media di cinque analisi. L'A. attribuisce l'azoto trovato in due analisi dovuto ad impurezza.
(2) Media di più analisi

Solanina del sodomaeum.

	Oddo e Colombano	Romeo
C	60,99 (1)	60,48 — 60,73 (1)
H	8 51	8,27 — 8,38
N	2,58	1,89 — 1,90
Form.	$C_{27}H_{47}NO_9$	$C_{36}H_{57}NO_{13}$ $C_{36}H_{59}NO_{13}$

(1) Media di più analisi.

Come si vede, troppe differenze esistono nei dati analitici trovati dai diversi chimici che hanno studiato questa sostanza, e per quanto quelli da me trovati per la solanina del *tuberosum* — estratta e purificata sempre in eguali condizioni ed ottenuta da organi diversi d'una stessa pianta — siano concordanti fra di loro e con quelli di un campione del commercio, tuttavia non si può dare nè accettare la formula proposta come definitiva fino a tanto che i prodotti di decomposizione non saranno ben noti, il che richiede, fra l'altro, sufficienti quantità di materiale non troppo facile ad aversi.

Se però, per il momento, non può fissarsi con certezza neppure la formula bruta di questa solanina, per alcuni caratteri differenziali che, tanto essa stessa che un suo prodotto di decomposizione presenta, può invece dirsi che questa del *S. tuberosum*, è diversa da quella del *sodomaeum*, come più chiaramente si vedrà dall'esperienze che seguono.

Azione dell'HCl alla temperatura ordinaria sulla solanina del S. sodomaeum.

Gr. 1 di solanina purissima viene sciolto in 50 cc. di acido cloridrico al 2 %. Si ottiene subito una soluzione limpidissima che lasciata in una bevutina (T. 18°) dopo poco più di un'ora lascia depositare dei piccoli cristallini lucenti, che aumentano continuamente, tanto che dopo due o tre ore, si trova tutta la bevutina internamente rivestita da una massa di ciuffetti nettamente cristallini.

Raccolta questa massa su filtro, viene asciugata su carta bibula e quindi seccata sino a peso costante in essiccatore su acido solforico. Il prodotto così ottenuto pesa gr. 0,85; tuttavia il liquido filtrato col riposo di più giorni lascia ancora depositare dei minuti cristallini.

Saggiato il liquido, col rettivo di Fehling — dopo separato, alcalizzando, il piccolo eccesso di base — non lo riduce neppure facendolo bollire, dopo averlo acidificato, onde provocare l'inversione di un possibile diglucosio.

Non avviene dunque una idrolisi del glucoside con formazione del sale di un suo prodotto di decomposizione (solanidina) ma invece la formazione del sale della solanina stessa il che d'altra parte

viene confermato dall'analisi, dai diversi caratteri fisici e dall'aver riottenuto il prodotto di partenza inalterato. Analisi :

Determinazione di cloro. — La piccola quantità di sostanza di cui disponevo mi costrinse a determinare il cloro in un modo diverso dai soliti: sciogliievo il sale in acqua distillata ed alla soluzione limpida aggiungevo un piccolo eccesso di NaOH al momento preparato da sodio metallico puro. Si formava tosto un precipitato bianco abbondante che riscaldavo alquanto e filtravo alla pompa, mentre nel liquido filtrato determinavo il cloro volumetricamente col metodo di Volhard pesando, per controllo, il cloruro d'argento ottenuto.

Dalla base intanto separata e che presentava tutti i caratteri fisici e chimici della solanina di partenza, facilmente si poteva riottenere lo stesso cloridrato che, seccato fino a peso costante, in egual modo veniva analizzato.

Così operando, con una stessa quantità di sostanza si poterono fare due determinazioni di cloro e decomponendo in seguito a caldo con HCl la base riottenuta, avere uno dei suoi prodotti di decomposizione, la solanidina, che certamente, preparata da solanina purissima per due volte passata allo stato di sale, doveva ritenersi esente di altre basi.

All'analisi questo cloridrato di solanina fornì:

I. — Sost. gr. 0,6630 : AgCl gr. 0,0993.

II. — Sost. gr. 0,4770 : AgCl 0,0733 (col metodo Volhard Ag gr. 0,0182).

	Trovato %			
	I	II		
Cl	3,69	3,77	3,81	(media 3,75)

Come si vede, la percentuale di cloro di questo sale di solanina è minore di quello trovato ed altrove descritto dal Prof. Oddo e da me (5,93 %) e che era stato ottenuto per precipitazione, con etere assoluto, dalla sua soluzione alcoolica [1]. Questo cloridrato corrispondeva abbastanza colle formule proposte $C_{27}H_{47}NO_9.HCl$ e $C_{27}H_{47}NO_9.HCl\ ^1/_2\ H_2O$ [2], mentre questo nuovo cloridrato, che come vedremo subito, presenta caratteri fisici e chimici affatto diffe-

(1) Gazz. chim. ital., 1905, *35*, I, pag. 36.

(2) Rend. Acc. Lincei e Gazz. chim. ital., l. c.

renti, corrisponderebbe al monocloridrato di un multiplo di esse $C_{54}H_{94}N_2O_{18}.HCl$ o $C_{54}H_{94}N_2O_{18}.HCl$ $^1/_2$ H_2O per cui si calcola $^0/_0$ Cl 3,24 e 3,32.

Non sta a me, avendosi il prof. Oddo, per comuni accordi presi, riservato lo studio della solanina del *sodomaeum*, entrare in merito all'argomento e riportare su questi fatti ulteriori considerazioni; accennerò solo una proprietà di questo cloridrato che potrebbe forse spiegarsi ammettendo per la solanina del sodomaeum il multiplo della formula da noi allora data.

La soluzione acquosa di esso ha reazione leggermente alcalina, e questa reazione ha pure dopo vari giorni, quando il cloridrato si decompone dando la base libera. Ora ammettendo, data la quantità di cloro che contiene che fosse un monocloridrato della formula doppia citata, con due atomi cioè di azoto, potrebbe spiegarsi questo fatto, che in soluzione di acido cloridrico al 2 $^0/_0$ si neutralizzi un atomo di esso formando così il monocloridrato, mentre l'altro atomo di azoto libero impartisca il carattere basico di questo sale.

Col processo invece dell'alcool ed etere citato e quindi in condizioni di acidità maggiore per HCl, si avrebbe il bicloridrato che sarebbe appunto il sale da noi precedentemente descritto corrispondente alla formula $C_{54}H_{94}N_2O_{18}(HCl)_2$ che richiede $^0/_0$ Cl 6,45.

Riscaldato in tubicino questo cloridrato, che si presenta in bei ciuffi nettamente cristallini, fonde a 208°-210° anche dopo seccato su acido solforico.

Si scioglie non troppo facilmente in acqua (circa l'1,5 $^0/_0$) e la soluzione che ha reazione leggermente alcalina, dopo qualche giorno di riposo, anche a temperatura ordinaria, si decompone dando la solanina inalterata.

Trattata con cloruro di platino questa soluzione dà subito un abbondante precipitato giallognolo che raccolto e seccato fonde a 160°-65°; con cloruro d'oro un precipitato giallo-chiaro gelatinoso che fonde decomponendosi a 135° e con cloruro mercurico un precipitato bianco gelatinoso.

Trattato invece con soluzione di KOH dà subito un precipitato bianco che raccolto, lavato bene e cristallizzato dall'alcool presenta tutti i caratteri di fusione e decomposizione della solanina di partenza.

Analogamente alla solanina da cui deriva questo cloridrato è dotato di potere rotatorio sinistrogiro: una soluzione di gr. 0,2112 in 50 cc. di alcool diedero, in tubo di 200 mm. a t. 21°, una deviazione media, ai raggi del sodio, di — 0,31.

Aggiungeró che questo sale si ottiene facilmente tanto con solanina purissima che cristallizzata anche solo una volta.

*Azione dell'*HCl *alla temperatura ordinaria sulla solanina del* S. tuberosum.

Nello stesso modo che con la solanina del sodomaeum si fece il saggio con la solanina ottenuta dai fiori e dai germi del tuberosum e col campione del commercio. Tutte e tre queste solanine, appena trattate con uguali quantità di soluzione al 2 $^0/_0$ di HCl, si sciolgono completamente, dando una soluzione limpida che non dà alcun precipitato cristallino od amorfo, neppure dopo oltre un mese di riposo. Separata allora con soluzione di idrato sodico la base, il liquido saggiato, non riduce il reattivo di Fehling e la stessa base cristallizzata dall'alcool mostra tutti i caratteri della solanina.

Questo saggio ripetuto diverse volte mi diede sempre lo stesso esito negativo mostrandomi anche come sia erronea la credenza che fino ad oggi si aveva della facile decomponibilità di questo glucoside anche per azione degli acidi a freddo, mentre invece, come si vedrà in seguito, essa è tanto rapida a caldo.

Scissione idrolitica della solanina del sodomaeum *e del* tuberosum.

La frazione di solanina del *sodomaeum* riottenuta per decomposizione del cloridrato e che presentava tutti i caratteri di purezza la sciolsi in soluzione al 2 $^0/_0$ di acido cloridrico e la feci bollire a ricadere.

Dopo otto o dieci minuti cominciò a depositarsi sulle pareti del pallone un precipitato bianco voluminoso che aumentò prolungando il riscaldamento, mentre il liquido, saggiato, riduce prontamente il reattivo di Fehling.

Raccolto allora il residuo su filtro lo decomposi e purificai, come è descritto nella prima Memoria già citata, ed ottenni così

una solanidina che presentava gl' stessi caratteri, allora descritti, rispetto ai solventi ed al calore.

Essa infatti difficilmente cristallizza dall'etere e mai in lunghi e setacei cristalli come la solanidina del *tuberosum*, ed anche dopo molte e ripetute cristallizzazioni il suo punto di fusione si mantiene a 190°-192° e dopo raffreddamento fonde allo stesso grado.

Uguale risultato ebbi estraendo la solanidina direttamente dalle bacche secche e macinate di s. sodomaeum, facendole bollire con soluzioni diluite di acido cloridrico e quindi decomponendo il cloridrato formatosi e purificando la base ottenuta in ugual modo con etere ed alcool. Si ottenne anche con questo nuovo metodo la stessa solanidina che fondeva a 190°-92°, e che difficilmente si scioglieva in etere, ecc. ecc.

Prodotto diverso si ha invece colla solanina estratta tanto dai germi che dai fiori del *tuberosum* e con quella del commercio.

Trattate infatti nello stesso modo tutte e tre (le stesse frazioni separate dalla soluzione in acido cloridrico a freddo) dànno un cloridrato dal quale facilmente si separa la solanidina che fin dalla prima cristallizzazione dall'etere si depone in lunghi e bellissimi cristalli setacei aghiformi che fondono, dopo essere stata nello stesso modo dell'altra purificata, a 210°-215° come campioni diversi di solanidina del commercio (di Kahlbaum, Merck e Schuchardt) ugualmente provenienti dai germi delle patate.

Io ho in corso lo studio comparativo completo di queste diverse solanidine e nutro fiducia che presto potrò darne i risultati non privi di interesse.

Dirò solo per il momento che tanto la solanidina del sodomaem che quella del tuberosum hanno potere rotatorio sinistrogiro.

Concludendo accennerò ad alcuni tentativi riusciti infruttuosi, fatti per ottenere composti, con l'idrossilamina, la semicarbazide e la fenilidrazina, della solanina dei germi delle patate, la mancanza di prodotto sufficiente impedendomi di farla per le altre.

Azione dell'idrossilamina. — Gr. 1,5 di solanina si sciolgono in una soluzione idroalcoolica a caldo: separatamente in una piccola quantità di acqua ed alcool si sciolgono un grammo di cloridrato di idrossilamina e gr. 1 e mezzo di carbonato sodico secco.

Fatto il miscuglio e riscaldato a b. m. per oltre tre ore la so-

luzione si mantiene limpida a caldo anche per aggiunta di un altro grammo di idrossilamina e Na_2CO_3 e col raffreddamento lascia depositare un precipitato cristallino interamente costituito da solanina inalterata.

Azione della semicarbazide. — Uguale risultato si ha sciogliendo a caldo gr. 1 di solanina in soluzione idroalcoolica (circa 400 cc.) e separatamente gr. 1 di cloridrato di semicarbazide in alcool ed acqua insieme a gr. 1,5 di acetato sodico. Riscaldato a b. m., a ricadere, per oltre dieci ore col raffreddamento la soluzione si mantiene limpida, distillato l'eccesso di alcool e neutralizzato con carbonato sodico si ha un abbondante precipitato biancogelatinoso di solanina inalterata. Il peso corrispondeva quasi esattamente alla quantità impiegata.

Azione della fenilidrazina. — Sciolto gr. 1 di solanina in acido acetico, diluito con metà volume d'acqua, si aggiungono alla soluzione gr. 2 circa di fenilidrazina e si fa bollire per oltre dodici ore finchè la soluzione imbrunisce alquanto.

Col raffreddamento non si deposita niente: distillato a pressione ridotta, quasi tutto l'acido acetico si diluisce con acqua e si neutralizza con Na_2CO_3. Si forma col riposo un precipitato abbondante costituito da solanina inalterata, mentre le acque separate da questo precipitato, neutralizzate con carbonato sodico ed estratte con etere dànno un prodotto cristallino che fonde a 125°-130° che è acetato di fenilidrazina.

La mancanza di materiale mi ha impedito oltre che completare più rigorosamente lo studio comparativo, di poter tentare anche in altre condizioni la preparazione di questi derivati tanto interessanti e di altri che fin dal principio mi ero proposto.

Prima di chiudere mi sia concesso di esprimere una parola di vivo ringraziamento al chiarissimo prof. Francesconi che mi fu cortese di tanti amichevoli aiuti durante lo svolgimento di questo lavoro.

Cagliari, Istituto chimico farmaceutico dell'Università, settembre 1907.

Solubilità allo stato solido fra composti aromatici ed i relativi esaidrogenati [1].

Nota di LUIGI MASCARELLI e UGO PESTALOZZA.

(Giunta il 28 ottobre 1907).

Dopo che van 't Hoff nel 1890 [2] espose il concetto di soluzioni solide per spiegare quel gruppo d'anomalie crioscopiche di cui era carattere saliente il fatto, che i valori dei pesi molecolari anormalmente alti sembravano essere quasi indipendenti dalla concentrazione delle soluzioni e che tali anomalie si verificavano solo in certi casi speciali in cui esisteva fra solvente e corpo sciolto una particolare analogia di costituzione, gli studî in proposito si estesero molto. Tosto era dato per la prima volta al van Bijlert [3] di confermare sperimentalmente la spiegazione avanzata dal van't Hoff, cioè che tali anomalie crioscopiche fossero causate dal separarsi della sostanza sciolta assieme al solvente all'atto in cui questo solidifica.

Nuovi casi e prove ulteriori recarono le ricerche di Eykmann, Beckmann, Paternò, Magnanini, Garelli, Bruni ed altri. Questi ultimi due specialmente portarono negli ultimi anni un largo contributo sperimentale e teorico sul fenomeno in parola.

Risulta in linea generale dagli studî compiuti in proposito, che due coefficienti sono particolarmente necessarî perchè due sostanze siano capaci di sciogliersi reciprocamente allo stato solido: l'analogia della forma cristallina e l'analogia di costituzione chimica o di configurazione molecolare. Sebbene le misure di Negri, di Boeris e di altri cristallografi conducano ad ammettere in modo quasi generale che due corpi che dànno soluzione solida sono isomorfi o, almeno, hanno tra loro qualche analogia di forma cristallina, non si può dire che quanto maggiore è l'analogia nei rapporti assiali e nelle grandezze degli angoli, tanto maggiore sia la tendenza a sciogliersi reciprocamente allo stato solido e neanche che tale tendenza si manifesti maggiormente per le sostanze aventi identica

(1) Un sunto di questo lavoro è già comparso nei Rendiconti della Reale Acc. dei Lincei 1907, II, 567.

(2) Zeit. f. phys. ch., *5*, 334.

(3) Zeit. f. phys. ch., *8*, 343.

forma cristallina. La costituzione chimica e la configurazione molecolare si ritengono oggi come le cause principali che servono a determinare tale fenomeno.

Dai dati sperimentali (però poco numerosi) che si hanno al riguardo, si è indotti a credere che siano capaci di dare cristalli misti composti a catena chiusa coi loro derivati idrogenati, fino a che gli atomi di idrogeno addizionati non tolgono la struttura ciclica; pei composti a catena aperta il caso è più complicato a causa degli isomeri che possono presentarsi nello spazio (isomeria fumaroide e malenoide) [1].

Ora che l'idrogenazione a mezzo dell'idrogeno in presenza di nickel suddiviso ha dato al Sabatier ed al Senderens [2] risultati così fruttuosi e che le modificazioni da Ipatiew [3] apportate a questo metodo dimostrano come oramai più nessuna sostanza aromatica sfugge alla idrogenazione completa, ci rimaneva semplificato assai il compito di procurarci le sostanze prime per le ricerche in proposito.

A noi non parve quindi privo di interesse l'intraprendere lo studio del comportamento crioscopico tra composti aromatici ed i relativi derivati esaidrogenati, adoperando gli uni o gli altri come solvente a seconda che le proprietà fisiche delle sostanze ce lo permettevano. Scopo del nostro lavoro fu quindi quello di verificare se i pochi casi finora noti di formazione di cristalli misti fra sostanze più o meno idrogenate si ripetessero tra composti aromatici ed i relativi esaidrogenati ed in qual misura; inoltre di stabilire quelle norme che dalle generalità dei casi potevano trarsi.

Gli esempi che si riscontrano nella letteratura di ricerche crioscopiche fatte con corpi ciclici più o meno idrogenati, si riducono a pochi; così:

l'anidride maleica ($C_4H_2O_3$) dà soluzione solida colla succinica ($C_4H_4O_3$) (solvente) [4]

la diidronaftalina ($C_{10}H_{10}$) dà soluzicne solida colla naftalina ($C_{10}H_8$) (solvente) [5]

(1) Bruni e Gorni, Gazz. ch. it. *1900*, I, 55
(2) Compt. Rend. *132*, *210*. *566*., ecc.
(3) Ber. d. d. ch. Ges., 1907, 1281.
(4) Garelli, Gazz. chim. it., 1894, II, 252.
(5) Küster, Zeit, f. phys ch. *8*, 592

il tetraidrodifenile ($C_{12}H_{14}$) dá soluzione solida col difenile ($C_{12}H_{10}$) (solvente) ([1])

il mentolo ($C_{10}H_{20}O$) dà soluzione solida col timolo ($C_{10}H_{14}O$) (solvente) ([2])

Quest'ultimo è il solo esempio che corrisponda esattamente al nostro caso.

Ci servimmo per queste determinazioni del solito apparecchio crioscopico Beckmann: il termometro era diviso in centesimi di grado. Le sostanze liquide furono introdotte nell'apparecchio mediante palline di vetro tarate.

I corpi su cui sperimentammo sono:

cicloesano (C_6H_{12}) in benzolo (C_6H_6) e viceversa;
esaidro-p-xilolo (C_8H_{16}) in p-xilolo (C_8H_{10});
esaidro-naftalina ($C_{10}H_{14}$) in naftalina ($C_{10}H_8$);
cicloesanolo ($C_6H_{12}O$) in fenolo (C_6H_6O);
esaidro-o-cresolo ($C_7H_{14}O$) in o-cresolo (C_7H_8O);
esaidro-p-cresolo ($C_7H_{14}O$) in p-cresolo (C_7H_8O);
acido esaidrobenzoico ($C_7H_{12}O_2$) in benzoico ($C_7H_6O_2$).

Come si vede subito, tutte le sostanze adoperate sono tali (se si eccettua la coppia cicloesano-benzolo) che permettono di studiare solo il comportamento dei composti esaidrogenati sciolti nei relativi aromatici e non viceversa, poichè le temperature di congelamento dei primi sono così basse che non si prestano a ricerche di tal natura. Quindi le nostre ricerche sono appena all'inizio, nè figurano nello specchio ora dato certe sostanze il cui studio sarebbe stato necessario per risolvere la questione inversa non meno importante: vedere, cioè, se sciogliendo i composti aromatici nei relativi completamente idrogenati, si abbia, o no, formazione di cristalli misti.

L'unica coppia di sostanze che si prestava a risolvere questo secondo quesito era, come fu accennato, quella del cicloesano-benzolo e con questa si fecero le determinazioni. Anche con la coppia cicloesanolo- fenolo speravamo di fare altrettanto, ma, come vedremo più tardi, il cicloesanolo, sebbene geli a temperatura sperimentabile, non ha qualità per cui si presti ad essere usato come

([1]) Garelli, Gazz. chim. it. 1893, II 360.
([2]) Garelli e Calzolari, Gazz. chim. it., 1899, II. 258.

solvente in crioscopia. L'acido esaidrobenzoico che fonde circa a 30° non si potè adoperare per il prezzo troppo elevato.

Avvertiamo subito che in tutti i casi finora da noi considerati, si riscontrò sempre che composti esaidrogenati sciolti nei relativi composti aromatici danno un abbassamento del punto di congelamento normale. Viceversa nell'unico caso in cui si sciolse un composto aromatico (benzolo) nel relativo esaidrogenato (cicloesano) si ebbero valori, nell'abbassamento, anormali e tali da non porre in dubbio che si tratta di formazione di cristalli misti fra le due sostanze.

Le sostanze usate, quando non è detto in modo specificato, sono della fabbrica Kahlbaum di Berlino; tutte vennero purificate per distillazione o per cristallizzazione. Ecco i dati sperimentali.

Premettiamo quì i risultati delle determinazioni fatte per stabilire la costante di abbassamento molecolare dell'o-cresolo, di cui ci serviremo più avanti e che non ci risulta sia stata prima d'ora determinata. Vi sciogliemmo: il difenile, la naftalina ed il dibenzile, sostanze queste che dovevano ritenersi presumibilmente normali. L'antracene, che provammo pure di usare, vi è praticamente insolubile. Le precauzioni prese contro l'umidità, poichè l'o-cresolo è assai igroscopico, sono accennate più avanti.

Corpo sciolto: difenile (p. m. 154)

Numero d'ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di solvente	Δ	K
1	0,6339	0,23	55,88
2	1,376	0,50	55,96
3	2,660	0,96	55,00
4	3,987	1,385	53,49
5	5,030	1,74	53,27
6	6,402	2,21	53,16
		media	54,46

Corpo sciolto: naftalina (p. m. 128)

Numero d'ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di solvente	Δ	K
7	0,6454	0,30	59,49
8	1,446	0,66	58,42
9	2,573	1,14	56,70
10	3,680	1,61	56,01
11	4,821	2,07	54,86
			media 57,12

Corpo sciolto: dibenzile (p. m. 182)

12	0,8882	0,29	59,42
13	2,267	0,72	57,81
14	3,730	1,165	56,85
15	5,563	1,70	55,62
16	7,433	2,26	55,34
			media 57,01

La media dei valori ottenuti è k = 56,2.

Se si applica la regola empirica di Raoult ([1]) per cui il rapporto tra la costante d'abbassamento molecolare ed il peso molecolare di un solvente dovrebbe essere un numero costante (uguale a circa 0,62) si trova k = 108 × 0,62 = 66,9 il quale concorda solo approssimativamente col valore trovato sperimentalmente, cosa questa che succede in molti altri casi. Facendo uso della nota formola di van't Hoff si ha che il calore latente di fusione per 1 kgr. di o-cresolo è $w = 0{,}02 \dfrac{(303{,}5)^2}{56{,}2} = 32{,}78$ calorie da cui si calcola per una gr.molecola = 3,54 cal.

([1]) Compt. Rend., *95*, 1030, (1882).

I. — *Idrocarburi.*

Cicloesano ($C_6H_{12} = 84$) sciolto in benzolo.

Numero d'ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr di solvente	Δ	Peso molecolare K = 51,0
1	0,707	0,44	81,9
2	1,461	0,885	84,2
3	2,332	1,415	84,0
4	3,232	1,93	85,4
5	4,792	2,755	88,1
6	5,682	3,245	89,3
7	0,2035	0,135	76,8
8	0,5356	0,345	79,1
9	0,8814	0,565	79,5
10	1,965	1,205	83,2
11	4,107	2,41	86,9
12	5,697	3,28	88,6

Esaidro-p-xilolo ($C_8H_{16} = 112,0$) sciolto in p-xilolo.

(K = 43)

13	0,3609	0,14	110,9
14	0,8132	0,32	109,3
15	1,725	0,67	110,7
16	3,813	1,42	115,1
17	5,434	2,01	116,3
18	1,000	0,40	107,5
19	2,598	0,98	114,0
20	3,977	1,52	112,5
21	6,558	2,42	116,5
22	9,449	3,38	120,2

Esaidronaftalina ($C_{10}H_{14} = 134$) in naftalina.

Numero d'ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di solvente	Δ	Peso molecolare (K = 69)
23	0,6588	0,34	133,7
24	1,988	1,08	127,2
25	3,596	1,86	133,4
26	5,234	2,74	131,9
27	0,8732	0,39	154,5
28	1,948	1,06	126,8
29	3,136	1,66	130,3
30	5,142	2,75	129,0
:+: 31	0,5317	0,24	152,9
32	1,465	0,65	155,5
33	2,449	1,13	149,7
34	4,045	1,85	150,9
35	5,396	2,75	135,4

Il benzolo era di quello che la Fabbrica Kahlbaum mette in commercio per la determinazione dei pesi molecolari. Solidificava a 5,3°. La costante di abbassamento usata è k = 51,0 adottata anche da Küster nelle sue Logarithmische Rechentafeln. Il cicloesano proveniva dalla Fabbrica Poulenc Frères di Parigi; si impiegò la porzione che bolliva a 81-82° e gelava a 6,2°. Risulta dalle determinazioni riportate che non vi ha separazione di cristalli misti poichè i valori ottenuti fino alla concentrazione di oltre 5 °/₀ variano assai poco dai teorici.

Il p-xilolo bolliva a 138° e solidificava a 14,5°: la costante usata è k = 43 e venne determinata da Paternò e Montemartini (1) che sperimentarono per vedere se gli idrocarburi aromatici, usati

(1) Gazz. chim. ital., 1894, II, 197.

come solventi crioscopici, si comportano come il benzolo. Il relativo derivato esaidrogenato venne da noi preparato facendo passare per più volte assieme ad idrogeno i vapori di p-xilolo sul nickel ridotto, secondo le indicazioni di Sabatier e Senderens. Il prodotto seccato su cloruro di calcio distillava a 117-120° a 762^{mm}. Anche in questo caso i valori trovati pel peso molecolare sono normali.

La naftalina solidificava a 79°: adottammo per costante k = 69 determinata da Auwers ([1]) e adottata anche nelle tavole del Küster. L'esaidronaftalina venne preparata col metodo Gräbe ([2]) riducendo cioè la naftalina in tubo chiuso ed a elevata temperatura con fosforo rosso e acido jodidrico. Il rendimento di questa reazione è abbastanza limitato anche perchè, per accertarci di avere un prodotto puro, dovemmo eseguire ripetute distillazioni frazionate in corrente di idrogeno e fare le determinazioni con quella porzione bollente fra 200-202° a 756^{mm}. Difatti esperienze fatte (segnate con :+:) con la porzione bollente fra 202,5-203° a 756^{mm} diedero valori piuttosto elevati, ciò che è dovuto alla presenza di traccie di naftalina (p. eb. 218°) rimaste nel prodotto e difficili a separarsi per distillazione. Queste determinazioni vennero fatte in corrente di idrogeno secco data la facile ossidabilità della esaidronaftalina. I valori molecolari della esaidronaftalina in naftalina non accennano ad anomalia.

Sarebbe interessante studiare il comportamento crioscopico degli altri derivati idrogenati della naftalina: tetra-, octa-, decaidro-naftalina, poichè, come già dicemmo, risulta da esperienze di Küster (l. c.) che la diidro- fa soluzione solida con la naftalina.

([1]) Zeit. f. phys. Ch., *18*, 595.
([2]) Ber. d. d. ch. Ges. *16*, 3032.

II. — *Fenoli.*

Cicloesanolo ($C_6H_{12}O = 100$) sciolto in fenolo:

Numero d'ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di solvente	Δ	Peso molecolare (K = 72)
36	0,6152	0,425	104,2
37	1,624	1,155	101,1
38	2,217	1,56	102,3
39	2,769	1,945	102 5
40	3,361	2.315	102,1
41	0,7681	0,54	102,4
42	1,538	1,10	100,7
43	3,107	2,21	101,2
44	4,586	3,29	100,3
45	1,830	1,35	97,63
46	2,721	2.00	97,95
47	0,8405	0.57	106,2
48	2.061	1,46	101,1
49	3,039	2,15	101,8
50	4,217	3,105	97,8

Esaidro-o-cresolo ($C_7H_{14}O = 114$) in o-cresolo.

(K = 56,2)

51	0,5577	0,29	108,1
52	1,277	0,675	106,3
53	2,435	1,27	107,8
54	3,616	1,85	109,8
55	4,987	2,57	109,1
56	0,7744	0,41	106,2
57	1,681	0,92	102,7
58	3,467	1,84	105,9
59	6,556	3,465	106,5

Esaidro-p-cresolo ($C_7H_{14}O = 114$) in p-cresolo.

Numero d'ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di solvente	Δ	Peso molecolare (K = 77)
60	0,6653	0,45	113,8
61	1,414	1,00	108,9
62	2,227	1,53	112,1
63	3,358	2,29	112,9
64	4,539	3,09	113,1
65	5,927	4,10	111,3
66	0,6063	0,42	111,2
67	1,285	0,88	112,4
68	2,036	1,41	111,2
69	2,874	1,98	111,9
70	3,933	2,77	111,8
71	5,333	3,70	111,0

Data la grande igroscopicità dei fenoli qui usati, tutte le determinazioni vennero fatte in corrente di idrogeno secco.

Il fenolo sintetico di Kahlbaum da noi usato, bolliva a 183° e solidificava a 40,7°. Adottammo la costante k = 72 determinata da Eykmann (1) e adottata da Küster nelle sue tavole. Il cicloesanolo era della Fabbrica Poulenc: venne trattato con bisolfito di sodio per liberarlo dal cicloesanone frammisto, seccato su solfato di sodio anidro e distillato. Bolliva a 161°. Sono degni di nota i valori del peso molecolare del cicloesanolo in fenolo per la loro concordanza col valore teorico e per la loro costanza fino alla concentrazione del 5 %.

L'o-cresolo, che è a sai igroscopico, venne, prima delle determinazioni, mantenuto una notte sotto campana a vuoto in presenza di anidride fosforica. Solidificava a 30,5°. La costante di abbassamento molecolare da noi trovata per questo corpo usando come

(1) Zeit. f. phys., Ch., *4*, 497.

corpi sciolti il difenile, la naftalina e il dibenzile, è, come risulta dai numeri riportati in antecedenza k = 56,2. L'esaidro-o-cresolo acquistato dalla Fabbrica Poulenc bolliva a 165 a 766^{mm}.

Il p-cresolo, seccato come si fece per l'o-cresolo, solidificava a 36°. La costante d'abbassamento fu determinata da Eykman ([1]). L'esaidro-p-cresolo di Poulenc bolliva esattamente a 170° e 760^{mm}. Nessuna delle sostanze qui usate dimostra di aver tendenza a sciogliersi allo stato solido nel relativo fenolo, anzi i valori ottenuti risaltano per la loro costanza alle varie concentrazioni.

III — *Acidi.*

L'acido benzoico usato come solvente era di quello purissimo Kahlbaum: solidificava a 123°. Adottammo per la costante di abbassamento molecolare il valore già trovato da Garelli e Montanari ([2]) K = 78,5. L'acido esaidrobenzoico, pure di Kahlbaum, venne distillato; si raccolsero due porzioni: una bollente tra 232-233° a pressione ordinaria e l'altra a 233-234°. Le determinazioni furono fatte in corrente di idrogeno secco. Le prime diedero i valori

Numero d'ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di solvente	Δ	Peso molecolare (K = 78,5)
72	1,156	0,78	116,3
73	2,715	1,87	113,9
74	4,996	3,30	118,8
75	7,536	4,95	119,5
76	0,5492	0,22	97,36
77	1,040	0,38	106,8
78	3,218	1,04	120,7
79	4,258	1,33	124,9

le seconde:

80	0,7937	0,59	105,6
81	2,277	1,59	112,4
82	4,290	2,92	115,4
83	5,842	3,89	117,9

([1]) Zeit. f. phys. Ch. *4*, 594 (1889).
([2]) Gazz. chim. ital., 1894, II, 239.

Come si vede i risultati ottenuti con entrambe le porzioni sono inferiori, sebbene di poco, al teorico. Ciò dipende, molto probabilmente, da traccie di umidità che l'acido esaidrobenzoico poteva contenere. Inoltre il prezzo elevato di questo prodotto fece sì che si dovette operare con poca quantità di sostanza, ciò che accresce le difficoltà di purificazione.

Ad ogni modo dai valori ottenuti si deve escludere la formazione di soluzione solida.

I risultati ottenuti con queste prime esperienze e cioè che nessuno dei corpi esaidrogenati adoperati è capace di sciogliersi allo stato solido nel rispettivo composto aromatico quando questo funge da solvente, ci invogliarono a studiare il caso inverso. Come già fu detto prima, le sostanze che avevamo sotto mano non erano adatte a questo studio, però ora che le ricerche sui derivati esaidrogenati hanno insegnato come ne esistano di quelli solidi alla temperatura ordinaria, o facilmente solidificabili a temperature che si prestano all'esperienza, noi intendiamo di estendere questo studio per verificare se il fenomeno di soluzioni solide presentato da una sostanza aromatica sciolta nella relativa esaidrogenata, finora verificato solo nel caso del benzolo sciolto in cicloesano, si avveri in tutti i casi analoghi.

Per ora riportiamo i valori ottenuti sciogliendo il benzolo nel cicloesano.

Concentrazione in gr. per 100 gr. di solvente	Δ	Peso molecolare ($K = 203$)
0,5606	1,14	99,8
1,175	2,35	101,5
1,873	3,70	102,8

Questi valori sono già stati pubblicati in altro luogo [1] dove pure fu determinata la costante di abbassamento del cicloesano,

[1] Mascarelli. Il cicloesano come solvente crioscopico, Rend. Acc. Lincei, 1907, I, 928.

K = 203. Stimammo bene il riportare la tavola perchè più facile torna il confronto coi valori già dati nel caso del cicloesano sciolto in benzolo. L'anomalia è spiccata, poichè essendo 78 il peso molecolare del benzolo, il valore che si trova alla concentrazione del 0,56 % è già di 21 unità superiore al teorico.

Un'altra sostanza esaidrogenata, che speravamo di usare come solvente crioscopico, era il cicloesanolo od esaidrofenolo: difatti, sebbene i dati riguardanti il punto di fusione di questo corpo siano alquanto sconcordanti, esso gelerebbe a temperatura sperimentabile. Di questo cicloesanolo volevamo anzitutto determinare la costante crioscopica, ma tosto ci accorgemmo della impossibilità. Il cicloesanolo che, già alla temperatura ordinaria, è un liquido alquanto denso, quando viene portato a temperatura vicina al punto di solidificazione si fa gommoso; se si continua a raffreddare, anche con cautela e lentamente, diventa più vischioso, indi opaco senza che si avverta separazione di cristalli, poi a poco a poco si rapprende in una massa bianca opaca in cui sono sospesi minuti cristallini. Il termometro a centesimo di grado si abbassa continuamente in tutti questi passaggi, senza segnare un vero punto di congelamento, fino a che ha assunto la temperatura del bagno esterno.

È degno di nota, a questo riguardo, il fatto che un fenomeno analogo succede anche pel mentolo quando lo si voglia usare come solvente crioscopico (1).

È molto probabile che ciò succeda per tutti i corpi del tipo del cicloesanolo, cioè per le sostanze a funzione alcoolica contenente il gruppo alcoolico secondario in catena chiusa e completamente satura. Questo appare tanto più verosimile se si pensa al comportamento analogo che presentano tutti gli alcooli grassi, cosa questa che è nota dalla letteratura chimica e che fu anche osservata da Abegg e Seitz (2).

Le determinazioni molto approssimative compiute col cicloesanolo, accennano ad un valore assai elevato per la costante d'abbassamento molecolare di questo corpo, perchè gli abbassamenti del suo punto di congelamento appaiono già per piccolissime con-

(1) Garelli e Calzolari, Gazz. chim. ital., 1899, II, 263.
(2) Zeit. f. phys. Ch., *29*, 242, 1899.

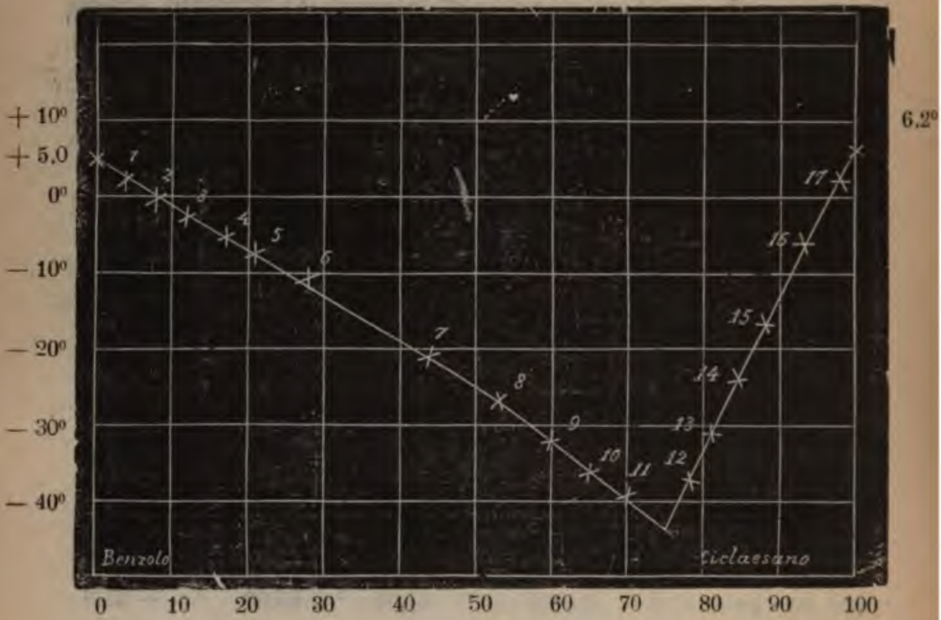
centrazioni assai grandi, di parecchi gradi. Ne segue che il calore di fusione del cicloesanolo sarà assai piccolo. Questo modo di comportarsi del cicloesanolo spiega ancora come i varii autori abbiano assegnato al cicloesanolo punti di fusione assai disparati.

L'acido esaidrobenzoico, come già è stato detto, non venne adoperato come solvente crioscopico a causa del prezzo ancora troppo elevato.

Dopo ciò non ci parve privo di interesse lo studiare l'andamento della curva di congelamento fra benzolo e cicloesano.

Numero d'ordine	Benzolo gr.	Cicloesano gr.	Concentrazione in gr. per 100 gr. di miscela		Temperatura
			cicloesano	benzolo	
	3,07	—	0	100	+ 5,0
1	—	0,1368	4,27	95,73	+ 2,1
2	—	0,2821	8,41	91,59	— 0,4
3	—	0,4435	12,61	87,39	— 2,8
4	—	0,6306	17,04	82,96	— 5,2
5	—	0,8291	21,26	78,74	— 7,6
6	—	1,2091	28,26	71,74	— 11,3
7	—	2,4129	44,01	55,99	— 21,3
8	—	3,4450	52,88	47,12	— 26,9
9	—	4,6507	60,24	39,76	— 32,4
10	—	5,7122	65,05	34,95	— 36,2
11	1,8513	4,3402	70,10	29,90	— 39,6
12	0,8403	3,077	78,55	21,45	— 37,1
13	0,7152	—	81,14	18,86	— 31,2
14	0,5616	—	84,56	15,44	— 24,2
15	0,4058	—	88,34	11,66	— 16,5
16	0,1764	2,497	93,42	6,58	— 6,7
17	0,1036	5,53	98,16	1,84	+ 2,5
18	0	2,49	100,00	0	+ 6,2

I dati che riportiamo, ci hanno servito per costruire la curva data nella figura qui unita, nella quale sulle ascisse sono riportate le concentrazioni di uno dei componenti calcolate in grammi rispetto a 100 grammi di miscela binaria, e sulle ordinate sono riportate le temperature di congelamento. Le determinazioni eseguite alle temperature più basse si fecero con l'aiuto di una miscela frigorifera composta di etere e anidride carbonica. La curva



è composta di due rami discendenti che, partendo rispettivamente dal punto di solidificazione dei singoli componenti, si incontrano in un punto eutettico, il quale, come si ricava per estrapolazione grafica, corrisponde ad una miscela di 75 parti di cicloesano e 25 parti di benzolo, ed è alla temperatura di — 44° circa. Da questa si ricava che il comportamento del cicloesano in benzolo è quasi normale fino alla concentrazione del 14 % circa (conc. N. 3) poi i valori del peso molecolare che si calcolano, vanno crescendo rapidamente, come succede in tutti i casi di soluzioni concentrate. Invece le depressioni nel punto di congelamento del cicloesano, prodotte dal benzolo scioltovi, sono subito fino dalle piccole concentrazioni, tutte minori delle normali, per cui il ramo di curva su cui si separa come fase solida il cicloesano giace tutto più alto di quello che richiederebbe il comportamento normale di questi

corpi. Si tratta quindi di due sostanze solubili limitatamente allo stato solido.

Casi simili sono già noti, e qui ci piace ricordare il fatto analogo osservato da Bruni e Padoa [1] a proposito dei derivati nitrici e dei derivati alogenati della serie aromatica. Quando si sciolgono i nitroderivati aromatici nei rispettivi derivati alogenati, si ha in generale, secondo questi autori, formazione di soluzione solida caratterizzata da anomalie assai spiccate: mentre invece usando come solvente il nitroderivato si hanno valori debolmente anormali o normali. In questo caso si deve notare che i nitroderivati fondendo più alto dei rispettivi alogenati, contribuiscono, per la nota regola, a rendere maggiormente pronunciata l'anomalia crioscopica osservata. Invece tra cicloesano e benzolo succede l'opposto, cioè l'anomalia è spiccata solo quando si scioglie il benzolo (che fonde più basso) nel cicloesano, mentre l'andamento del fenomeno è normale nel caso inverso. Noi crediamo quindi che si tratti di un fenomeno dovuto all'isodimorfismo presentato dai corpi in questione.

Non ci risulta che siano state compiute misure cristallografiche su queste sostanze esaidrogenate, misure che potrebbero giovare al nostro studio: solo abbiamo trovato che Zelinski [2] in una nota intitolata « Zur kenntnis des Hexamethylens » dice: « Ein krystallographischer Vergleich mit dem äusserlich ähnlich krystallisirenden Benzol, nach der liebenswürdigen Mittheilung meines Collegen Prof. Wernadsky, erwies, dass das Hexamethylen anscheinend in regulären Systeme krystallisirt und die Krystalle nur sehr schwach auf polarisirtes Licht wirken, während die rhombischen Prismen des Benzols bekanntlich stark auf polarisirtes Licht einwirken ».

Abbiamo poi anche in corso lo studio dell'andamento della curva di congelamento della coppia fenolo-cicloesanolo, la quale, dai dati finora ottenuti, si mostra anche più interessante, ma su questo ci riserviamo di ritornare ad esperienza completa.

(1) Gazz. chim. ital., 1904, I, 133.
(2) Berichte d. d. ch. Ges., 1901, 2799.

CONCLUSIONE.

In questo lavoro si studiò la capacità a formare cristalli misti fra sostanze del tipo aromatico e le relative esaidrogenate.

Le sostanze studiate finora appartengono alla serie degli idrocarburi, dei fenoli, degli acidi. Ogni qualvolta si scioglie la sostanza esaidrogenata nel relativo composto aromatico, non si osserva alcuna anomalia crioscopica.

Il caso inverso, cioè quello di sciogliere il composto aromatico nel relativo esaidrogenato, potè applicarsi solo pel benzolo sciolto in cicloesano ed in questo caso si nota una anomalia crioscopica assai spiccata dovuta alla formazione di cristalli misti fra le due sostanze.

Il cicloesanolo, come il mentolo già studiato da Garelli e Calzolari, e come la maggior parte degli alcoli grassi, non si presta ad essere usato quale solvente crioscopico.

Laboratorio di chimica generale, R. Università, Bologna, agosto 1907.

Per lo studio di alcuni vini genuini della Provincia di Firenze.

Nota di R. SALVADORI e A. MAZZARON.

(Giunta il 29 ottobre 1907).

Questo lavoro è una prima parte, che si potrebbe chiamare di orientamento, per un successivo studio sistematico e razionale delle proprietà e della costituzione chimica dei vini genuini della provincia di Firenze, in relazione alle condizioni locali atmosferiche, di terreno e di tutto ciò che può influire sulla costituzione del vino stesso.

Le analisi dei vini, per quanto esse sieno complete, non hanno, secondo il nostro modo di vedere, un significato serio e non costituiscono un punto di riferimento, o una base di confronto, se non sono ripetute annualmente almeno per un quinquennio sui prodotti delle medesime località e ottenuti dalle stesse qualità di uva. L'umido o il secco durante la fioritura e durante la vendemmia, lo sviluppo di malattie, la concimazione, ecc., possono

portare forti variazioni sia nella composizione del mosto che nello sviluppo dei fermenti, per cui è ben difficile, pur mantenendo invariate le pratiche della vinificazione, di ottenere sempre lo stesso tipo di vino da eguali qualità di uva, siano pure adoperate nelle stesse proporzioni.

Questo spiega la tendenza ormai degli enologi di ottenere un tipo uniforme di vino per una data località con opportuni tagli nei mosti o nei vini, o con adeguate correzioni per migliorare il vino di una annata cattiva. Sarebbe certo interessante, anzi utilissimo, l'avere una statistica di questi vini-tipo fabbricati nelle diverse regioni, che rispondono in fine alle esigenze commerciali ed ai gusti dei consumatori delle diverse localitá.

Il nostro intento però è quello di poter stabilire le variazioni limiti, che si possono avere per una data regione facendo il vino con uve maturate in quella regione, e ci limitiamo per ora alla Provincia di Firenze per stabilire entro quali limiti può oscillare di anno in anno la composizione del vino ottenuto con uva puramente toscana.

In questo modo si verrebbero a delineare i diversi tipi naturali, come per es. il Chianti, il Pontassieve, il Ruffina, il Pomino, il Carmignano principalmente, ecc. Le analisi, continuate almeno per un quinquennio, potranno certamente stabilire dei valori minimi per le annate cattive e dei massimi per le annate buone, e così avremo stabilito il tipo di vino di questa zona, al quale tipo potremo riferire ogni altro vino genuino dichiarato appartenente alla stessa zona; e se i caratteri di questo vino dichiarato per es. del tipo Chianti non fossero compresi fra i massimi e i minimi stabiliti per il Chianti, noi potremo già infirmare la genuinità di quel vino, o almeno impedire di gabellare per Chianti un vino fatto con l'adeguato compenso di uve o vini tutt'altro che toscani.

Un simile lavoro presenta però delle difficoltà, che se non sono insormontabili sono assai ardue, e prima fra tutte è quella di procurarsi dei campioni che veramente corrispondano allo scopo. Abbiamo fatto diramare una circolare invitando i proprietari delle diverse fattorie a volerci favorire il vino dell'annata 1905 e 1906, colla clausola tassativa che il vino fosse fatto con uve puramente e solamente toscane e del podere della stessa fattoria.

Noi dobbiamo essere in ciò grati al chiarissimo signor Diret-

tore della regia Scuola di Pomologia prof. V. Valvassori e al chiarissimo signor Direttore del Comizio agrario prof. P. Ferrari, che per le loro aderenze ed influenze seppero convincere i diversi proprietari e si adoperarono in ogni modo per procacciarci i campioni. Ma malgrado gli inviti fatti, sia per circolari direttamente spedite ai proprietari, sia con pubblicazioni sui giornali, ben pochi, anzi pochissimi, risposero, e a questi vogliamo qui rivolgere i nostri più vivi ringraziamenti. Probabilmente non tutti potevano coscienziosamente affermare che il vino fosse fatto con uva solamente toscana e ciò per la ragione di voler creare il vino-tipo della fattoria.

Tuttavia abbiamo potuto procurarci 18 campioni di vino della Provincia di Firenze e su questi abbiamo rivolte le nostre ricerche, che saranno continuate negli anni successivi, nella speranza che i proprietari vogliano aiutarci e l'anno venturo anzi siano cresciuti di numero.

Sarebbe stato nostro desiderio di studiare prima i vini della regione del Chianti per continuare in quella di Pontassieve, Carmignano, Ruffina, ecc., ma abbiamo poi accettato i campioni di qualunque regione dei dintorni di Firenze che ci vennero offerti, per non vederci mancare il lavoro.

Quanto ai metodi analitici noi ci siamo attenuti generalmente alle norme ufficiali italiane, quantunque siamo perfettamente d'accordo col Quartaroli (¹) che molti dei metodi dovrebbero essere ritoccati o cambiati perchè lo scopo che questi processi conseguono è « in assoluto disaccordo con le più elementari cognizioni di meccanica chimica ». Ma finchè non si saranno stabilite delle norme precise tenendo conto anche dei principi della chimica-fisica, continueremo per un bel pezzo ancora a fare delle determinazioni che l'esperienza ha giudicato vantaggiose quantunque siano ancora molto empiriche.

Dopo la pubblicazione fatta per cura del Ministero di Agricoltura, Industria e Commercio del volume « Notizie e studi intorno ai vini e alle uve d'Italia, Roma, 1896 », il quale fece comprendere la necessità di ricerche più numerose e scrupolose per ogni specie di vino, molti sono i lavori analitici apparsi di non poca importanza e per numero di analisi e per estensione delle

(¹) Vedi Rendic. Soc. Chim. Roma, V, 1907, pag. 126.

ricerche. Di questi non vogliamo occuparci per ora tanto più che è imminente un'altra pubblicazione ministeriale dove quei lavori e quelle analisi saranno raccolte.

Noi ci siamo limitati in questo primo periodo di ricerche alla determinazione della densità a 15° col solito metodo picnometrico, della determinazione dell'alcool per distillazione; dell'estratto secco lasciato per 2 $^1/_2$ ore alla stufa a 100°; della glicerina col metodo ufficiale italiano; dell'acidità volatile per distillazione in corrente di vapore ed esprimendo l'acidità stessa in acido tartarico; dell'acidità totale espressa pure in acido tartarico; della determinazione del tannino; delle ceneri; dell'alcalinità di queste; dell'anidride fosforica totale e quella organica (solubile in alcool).

A queste due ultime determinazioni anzi abbiamo rivolta maggiormente la nostra attenzione, essendo palpitante di attualità ancora la presenza della lecitina nei vini, la quale sarebbe intimamente legata, secondo il Weinrich e l'Ortlieb (*Chem. Zeit.*, 1904, I p. 153), colla anidride fosforica determinata nell'estratto alcoolico, oppure alcoolico-etereo del residuo ottenuto evaporando il vino sotto i 55° fino a secchezza.

Dopo il lavoro del Weinrich e Ortlieb si ebbe addirittura una fiorita di altri lavori sullo stesso argomento, dai quali risultarono sempre più insostenibili le deduzioni fatte dai due tedeschi.

Il lavoro critico del Rosenstiehl (1) fu seguito dai lavori del Funaro e Barboni (2), Muraro (3), Ricciardelli e Nardinocchi (4), Pagnotta (5), Montanari e De-Feo (6); Maddalozzo (7), Plancher e Manaresi (8), Soave (9). Tutti questi autori trovarono realmente la presenza di anidride fosforica organica in quantità variabili, fra un minimo di gr. 0,01 e un massimo di gr. 0,10, quest'ultimo trovato dal Plancher e Manaresi in un vino d'Imola. Essi tutti seguirono su per giù lo stesso metodo per determinare l'anidride fosforica organica o meglio quella solubile in alcool assoluto.

(1) Monit. Scient., 1904, pag. 485.
(2) Staz. Sper. Agr., 1904, *37*, pag. 787, e Gazz. chim. ital., 1905, I, pag. 486.
(3) Atti del R. Istituto Veneto, 1904, *53*, II, pag. 1177, e Gazz. chim. ital., 1905, I, pag. 314.
(4) Boll. Uff. del Min. d'agr. ind. e comm., IV, 1905, pag. 323.
(5) Ibid., 1905, IV, pag. 674.
(6) Ibid., 1905, V, 124.
(7) Ibid., 1906, II, pag. 827.
(8) Gazz. chim. ital., 1906, II.
(9) Staz. Sper. Agr., 1906, pag. 408.

Esso consiste nell'evaporare al disotto di 60° il vino, aggiungendo verso la fine della evaporazione della sabbia quarzosa, lasciare il residuo in stufa fino a secchezza (alcuni lo lasciano 12 ore, altri solo 4, altri sino a che i grumi che si formano si rompono sotto il pestello), il residuo così ottenuto viene trattato a debole calore più volte con alcool assoluto e dopo aver filtrato, si distilla l'alcool e si determina sul residuo l'anidride fosforica, ossidando il residuo stesso o con acido nitrico o con nitro e carbonato sodico, precipitando l'anidride fosforica con molibdato ammo-

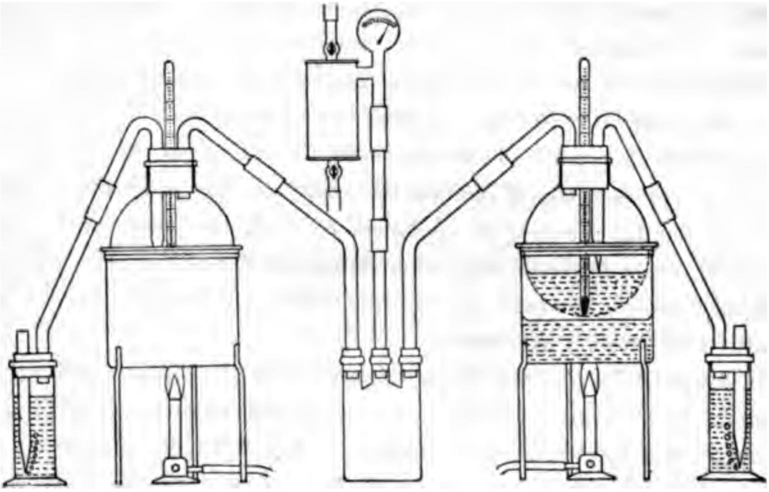


Fig. 1.

nico, ridisciogliendo il precipitato in ammoniaca e pesando finalmente l'anidride fosforica sotto forma di pirofosfato di magnesio.

Questo metodo l'abbiamo seguito su per giù anche noi. L'evaporazione del vino l'abbiamo fatta con l'apparecchio, di cui diamo qui la figura schematica. e che serve per due determinazioni contemporanee. L'evaporazione era fatta a bagno-maria entro un comune apparecchio per distillazione nel vuoto, e l'aspirazione era fatta con una pompa ad acqua; però l'aria prima di entrare nell'apparecchio era costretta a passare per mezzo di un tubo capillare attraverso all'acido solforico, in questo modo si otteneva una riduzione di pressione, la quale si poteva mantenere a 15-20 cm. Un termometro immerso nel vino serviva di agitatore e misurava la temperatura che non superò mai i 55°. In questo modo si ottenne una evaporazione abbastanza rapida e l'acqua che evaporava

si raccoglieva per la massima parte nella comune bottiglia di Woolf a tre colli (vedi figura 1). Quando si vedeva, che sulla campana di vetro e nel tubo adduttore non si condensava più vapor d'acqua, si mescolava il residuo con sabbia quarzosa e si lasciava andare la corrente d'aria secca generalmente per circa quattro ore. Per alcuni vini si otteneva così facilmente una massa secca, per altri vini, però, specialmente per quelli ricchi di estratto, le quattro ore non erano sufficienti a rendere la massa secca e friabile, in qualche caso si dovette tenere il residuo per più di 12 ore in corrente di aria asciutta. Noi ci siamo attenuti a queste norme quantunque non siano di nostra soddisfazione; soprattutto il pro-

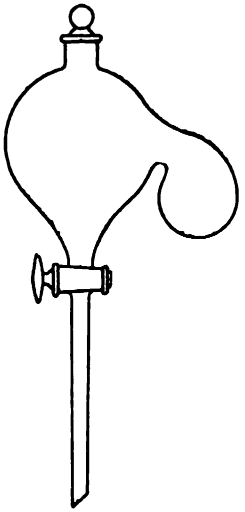


Fig. 2.

lungato essiccamento può lasciare incerti se realmente alcune sostanze organiche pure fosforate non vengano decomposte o distrutte, oppure si formino dei nuovi composti fosforati sopra i quali stiamo appunto sperimentando.

Per l'estrazione con alcool abbiamo ideato un estrattore assai semplice rappresentato dalla fig. 2. La sostanza solida dopo un energico sbattimento in alcool si raccoglieva tutta nella appendice laterale dell'estrattore, la quale si poteva porre sopra un bagno-maria per l'opportuno riscaldamento, dal rubinetto si decantava per filtrazione il liquido. Può essere sufficiente un estrattore della capacità di 800 cmc. e con l'appendice laterale della capacità di circa 250 cmc.

Operando in questo modo abbiamo ottenuto i valori riferiti nella tavola seguente:

Vini della pravincia di Firen

Numero d'ordine	Anno di produzione	LUOGO DI PRODUZIONE Comune	Località	PRODUTTORI	Densità	Alcool in volume °/o	Alcool in peso °/o	Estratto	Acidità totale (a-
									V
1	1905	Dicomano .	Dicomano . .	Bazzi. . . .	0,9929	11,0	8,87	23,80	6,
2	1906	Id.	Id. . . .	Id.	0,9959	9,6	7,73	21,17	7,
3	1905	Greve . .	Chianti (Fattorie Case Nuove)	E. Sanminiatelli	0,9952	10,8	8,71	22,72	9,
4	1906	Id. . .	Id. Id. . .	Id. . . .	0,9960	11,4	9,20	27,60	8,
5	1905	Grassina .	Grassina . .	Speroni . . .	0,9980	10,6	8,55	27,08	7,
6	1906	Id. . .	Id. . . .	Id.	0,9949	10,5	8,46	23,05	7,
7	1906	Ripoli. . .	Ripoli . .	Pestellini . .	0,9971	11,0	8,87	23, »	8,
8	1906	Id. . .	Id. (Fatt. Olmi)	Id.	0,9946	11,0	8,87	24,19	6,
9	1905	Greve . .	Chianti (Fattoria Rignana) .	Bentivoglio-Biondi	0,9945	11,4	9,20	23,94	7,
10	1906	Id. . . .	Id. id. . .	Id. . . .	0,9971	12,3	9,93	32,67	7,
11	1905	Monsavano	Pontassieve .	March. Ridolfi.	0,9939	11,9	9,60	25,56	6,
12	1906	Id. . .	Id. . . .	Id.	0,9953	11,2	9,04	26,02	7,
13	1904	Cigiiano .	Val di Pesa .	M L. Antinori	0,9933	12,7	10,25	25,48	6,
14	1905	Id. . . .	Id. . . .	Id. . . .	0,9944	11,5	9,27	25,05	6,
15	1906	Id . . .	Id. . . .	Id. . . .	0,9956	11,2	9,04	25,42	8,
									V
16	1906	Ripoli . .	Ripoli . . .	Pestellini . .	0,9943	10,8	8,71	22,07	9,
17	1906	Id. . .	Id. (Frtt. Olmi)	Id. . . .	0,9956	12,1	9,76	28,09	7,
18	1906	Greve . .	Chianti (Fatt. Case Nuove).	E. Sanminiatelli	0,9929	10,4	8,38	16,81	7,

N.B. — Tutti i vini analizzati furono ottenuti da uva di vitigni, principalmente Trebbiano, Sangio

Anno d'analisi 1907.

(acido tartarico)	Glicerina	Tannino	Ceneri	Acidità delle ceneri (carbon. potassico)	Anidride fosforica totale	Anidride fosforica in combinaz. organica	Rapporto alcool in peso: estratto	Rapporto alcool in peso: glicerina	Rapporto ceneri: estratto	Somma alcool in volume + acidità °/₀	ANNOTAZIONI
In grammi per litro di vino											
…ssi											
165	7,137	»	2,402	»	0,421	0,0706	3,73	12,42	0,100	116,63	È stata aggiunta uva colorina.
570	6,840	1,39[illegible]	2,076	0,774	0,319	0,0406	3,65	11,3[illegible]	0,098	103,42	
312	7,713	2,186	1,474	0,663	0,307	0,0283	3,83	11,30	0,065	117,49	
156	8,018	2,838	1,789	0,524	0,282	0,0275	3,33	11,47	0,065	122,01	
[illegible]	9,383	1,940	2,162	1,285	0,648	0,0855	3,15	9,11	0,080	113,86	
324	7,661	2,617	2,114	1,187	0,325	0,0432	3,65	11,04	0,092	112,38	
[illegible]	8,172	1,058	2,122	1,078	0,437	0,09[illegible]5	3,86	10,85	0,092	118,40	
510	6,155	0,914	2,056	0,940	0,344	0,0852	3,67	14,39	0,085	116,42	
070	6,782	0,831	2,112	0,829	0,324	0,0911	3,84	13,57	0,088	121,82	Era un po' inacetito. (Prodotti da terreni argillosi)
644	7,795	1,330	2,268	1,009	0,358	0,0739	3,04	12,73	0,070	130,94	Conteneva 4,39 °/₀ di zuccheri riduttori. (Prodotti da terreni argillosi)
570	8,772	1,746	1,950	0,981	0,231	0,0153	3,76	10,94	0,076	125,66	Era un po' inacetito.
[illegible]	6,733	1,704	1,794	0,960	0,222	0,1098	3,46	13,43	0,069	119,47	
[illegible]	8,425	2,452	2,050	0,884	0,309	0,0114	4,00	12,16	0,080	133,57	Erano un po' inaciditi.
110	7,978	2,245	1,792	0,788	0,240	0,0433	3,69	11,62	0,072	121,93	
[illegible]	7,681	1,954	2,086	0,842	0,239	0,0538	3,55	11,77	0,082	120,43	
…ianchi.											
[illegible]	7,071	0,303	1,410	0,746	0,299	0,0882	3,94	12,32	0,064	117,42	
[illegible]	8,415	0,083	1,490	0.731	0,163	0,0904	3,47	11,59	0,053	128,89	
[illegible]	6,028	0,125	1,370	0,940	0,154	0,0822	3,98	13,89	0,082	111,71	Conteneva zuccheri riduttori.

…manjolo.

Noi non abbiamo voluto moltiplicare il valore dell'anidride fosforica organica per nessun fattore: il fattore 7,2 è ormai da escludersi dopo il lavoro veramente importante del Funaro e Rastelli ([1]), nel quale ci sembra sia luminosamente provato che la lecitina nei vini non esiste o per lo meno esiste in quantità inapprezzabili, oppure non gode delle proprietà delle comuni lecitine. Anche noi abbiamo fatto delle prove di confronto con la lecitina dell'uovo e non abbiamo mai ottenuto (eliminando anche la glicerina) un precipitato con soluzione alcoolica di cloruro di cadmio o di platino, mentre questo si otteneva nelle stesse condizioni con la lecitina dell'uovo. Ma d'altra parte non si può affermare con sicurezza, secondo il Soave (loc. cit.), che l'anidride fosforica organica sia tutta da attribuirsi ad acido fosfoglicerico, poichè sembra provata la presenza dell'acido anidroossimetilendifosforico del Posternak, avendo il Soave constatata la presenza della inosite nel vino in condizioni tali che, secondo l'Autore, si può ritenere come proveniente dalla decomposizione dell'acido anidro-ossimetilendifosforico secondo la reazione trovata dal Winterstein e Posternak:

$$3C_2H_8P_2O_9 + 3H_2O = (CHOH)_6 + 6H_3PO_4$$

Perciò ci sembra prematuro di moltiplicare i valori dell'anidride fosforica organica per un fattore qualsiasi.

I valori trovati da noi sono in generale abbastanza elevati; abbiamo fatto e rifatto l'analisi per la maggior parte dei casi, insistendo anche nell'essiccamento e non lesinando di alcool, il quale aveva il grado alcoolico di 99,6 a 15°; ma abbiamo avuto sempre risultati confrontabili e perciò siamo indotti a credere che i valori ottenuti corrispondano alla anidride fosforica di origine organica.

Dal confronto dei valori dell'anidride fosforica totale e quella organica potremo fin d'ora far notare che, mentre le quantità di anidride fosforica totale variano entro limiti assai ristretti per i vini di qualunque regione essi sieno (confr. con le esperienze fatte dal Martelli: *Studi e ricerche del laboratorio di chimica agraria di Pisa*, anni 1890-1895-1896-1897), sono assai più variabili invece i valori per l'anidride fosforica organica. In altri termini l'anidride fosforica assorbita dal terreno è presso a poco sempre nelle

([1]) Staz. Sper. Agr., 1906, pag. 35.

stesse proporzioni, ma questa si ripartisce però assai differentemente in composti fosforati minerali e organici; le cause di ciò risiedono evidentemente nelle condizioni di maturità dell'uva, nei processi fermentativi e nelle pratiche di vinificazione.

Noi stiamo ora esplicando un altro metodo analitico in questo senso fondato sulla dialisi; da alcune esperienze preliminari siamo confortati a seguitare le nostre ricerche che saranno oggetto di una prossima nota.

Non vogliamo trarre per ora nessuna deduzione dai pochi valori analitici esposti, poichè ci siamo convinti della necessità di alcune altre determinazioni specialmente per il ferro, i solfati, l'azoto, ecc. Potremo tuttavia far osservare fin d'ora che i valori dell'anidride solforica totale per i vini del 1905 sono costantemente superiori a quelli degli stessi vini per l'annata 1906; per il vino n. 9 e 10 i due valori si possono considerare uguali. Questo fatto potrebbe essere un indice costante delle condizioni in cui avvenne la vinificazione. Le analisi del venturo anno ci potranno meglio illuminare.

R. Scuola di Pomologia e Orticoltura di Firenze.

Sulla grandezza molecolare dei ferro-nitrosolfuri.

Nota IV di I. BELLUCCI e F. CARNEVALI.

(Giunta il 29 ottobre 1907).

In continuazione di nostre precedenti ricerche giá pubblicate (1), ci occupiamo nella Nota presente della grandezza molecolare che compete ai sali di Roussin, ossia ai ferro-nitrosolfuri del tipo $[Fe_4(NO)_7S_3]R'$, intorno alla quale non esistono finora che notizie incerte.

Ricordiamo a tale proposito che Pawel (2), uno degli autori che per l'addietro si è occupato dei ferro-nitrosolfuri, in un breve capitolo intorno alla probabile costituzione di questi sali, ammette,

(1) Bellucci e Venditori, Gazz. chim. ital., *35*, (2), 518 (1905): Bellucci e Cecchetti, id. id., *37*, (1), 162 (1907); Bellucci e Carnevali, id. id., *37*, (2), 22 (1907).
(2) Berichte, *15*, 2600, 1882.

senza basarsi su alcun dato sperimentale, che essi posseggano una formola doppia, cioè $[Fe_8(NO)_{14}S_6]R'_2$, per potere così mettere in evidenza una molecola di solfuro alcalino.

Gli unici autori che abbiano però affrontato direttamente la questione della grandezza molecolare dei sali Roussin sono Marchlewski e Sachs in una nota pubblicata nel 1892 (1). Questi, approfittando della solubilità del ferro-nitrosolfuro di potassio $[Fe_4(NO)_7S_3]K$ nell'etere etilico, hanno eseguito delle determinazioni ebullioscopiche in tale solvente concludendo per un peso molecolare semplice, corrispondente cioè alla formola $[Fe_4(NO)_7S_3]R'$.

Le determinazioni di Marchlewski e Sachs non si potevano però assumere come prove definitive dappoichè non era escluso che l'etere, avesse provocato in tal caso qualche eventuale alterazione. E difatti gli autori ora ricordati, pur credendo di poter escludere questa alterazione, data la breve durata della prova ebulliscopica, affermano tuttavia la necessità di controllare in qualche modo le loro conclusioni.

Dalla comparsa della Nota ricordata di Marchlewski e Sachs, avvenuta nel 1892, fino ad oggi, non è stata però pubblicata, a quanto noi sappiamo, alcuna altra esperienza in proposito, rimanendo così la questione in uno stato di grande incertezza. Prima di procedere oltre nello studio da noi intrapreso sui ferro-nitrosolfuri era quindi necessario di chiarire, possibilmente in modo definitivo, questo punto di grande importanza per spiegare la costituzione di tali composti. Abbiamo a tale scopo compiuto le ricerche i cui risultati qui sotto brevemente esponiamo.

PARTE SPERIMENTALE.

Prima di tutto sono state da noi ripetute con l'etere le prove ebulliscopiche sopra ricordate, impiegando in una prima serie di esperienze, i nitrosolfuri di potassio e di sodio.

Era preferibile adoperare questi sali cristallizzati dall'etere, ma questo solvente nell'atto della cristallizzazione provoca su di essi una decomposizione non trascurabile. Essi furono invece purificati per ripetute cristallizzazioni dall'acqua e seccati prima su cloruro di calcio e poi per qualche ora su acido solforico. L'etere

(1) Zeit. f. Anorg. Chem, *2*, 175, 1892.

impiegato era stato purificato con la massima cura, trattando per più giorni il prodotto commerciale rettificato con miscuglio cromico fino a che questo accennava a ridursi; quindi scaldato all'ebollizione a ricadere su soluzione concentrata di potassa caustica e distillato poi più volte sopra ossido di bario. Il prodotto ottenuto bolliva fra 34°,8-35° (press. mm. 759). Trascuriamo naturalmente di descrivere le precauzioni adoperate nell'apparecchio ebullioscopico per evitare l'influenza dell'umidità atmosferica, precauzioni che sono state messe in opera, per quanto meglio si è potuto, anche per gli altri solventi organici di cui parleremo in seguito, specialmente avuto riguardo all'introduzione della sostanza.

Le nostre numerose determinazioni ebulliscopiche in etere, eseguite con i nitrosolfuri, ci hanno sempre condotto a risultati molto discordanti fra loro e del tutto saltuarii. I pesi molecolari avuti dall'esperienza oscillavano infatti da un massimo corrispondente all'incirca alla formola semplice dei nitrosolfuri, fino a valori anche inferiori alla metà di questa, e ciò impiegando concentrazioni variabili entro limiti vasti. Marchlewski e Sachs nelle due determinazioni eseguite (loc. cit.), hanno adoperato concentrazioni molto piccole (0,31 °/₀ e 0,62 °/₀), misurando innalzamenti minimi di temperatura (0°,012 e 0°,022), e sembra a noi strano che tali autori si siano limitati a sperimentare con concentrazioni così piccole ed insolite, leggendo degli innalzamenti minimi, quando il solvente permetteva benissimo di usare molto maggiori concentrazioni. Una sola volta con una concentrazione del 0,63 °/₀ noi abbiamo constatato un innalzamento di 0°,022 per cui si calcola un peso molecolare pari a 609, abbastanza vicino cioè a quello del sale $[Fe_4(NO)_7S_3]K$. A tale determinazione però noi non possiamo attribuire alcun valore definitivo.

Per togliere ogni dubbio sulla possibile influenza che nelle nostre determinazioni potesse avere l'acqua di cristallizzazione dei nitrosolfuri di sodio e di potassio impiegati, abbiamo anche esperimentato con il sale anidro di piridina $[Fe_4(NO)_7S_3H]Py$, col quale però si sono ottenuti gli stessi valori discordanti e saltuari, mentre d'altra parte le prove di controllo eseguite, impiegando come sostanza la naftalina, ci hanno dato sempre buoni risultati.

Vogliamo anche ricordare, a proposito delle determinazioni ebullioscopiche in etere, che, se questo contiene dell'alcool etilico, come avviene per il prodotto commerciale rettificato, si hanno

fenomeni molto singolari. Il più delle volte, con concentrazioni di nitrosolfuro, pure variabili entro limiti molto estesi (dal 0,24 % al 2,30 %), si hanno abbassamenti in luogo d'innalzamenti del punto di ebollizione e solo elevando molto le concentrazioni si può risalire al punto di ebollizione del solvente puro e raramente oltrepassarlo di pochissimo. Tali fenomeni sono del tutto evitati impiegando etere etilico scrupolosamente purificato dall'alcool, con il quale si hanno sempre innalzamenti di temperatura. Intorno al fenomeno suddetto non abbiamo creduto opportuno di stabilire indagini, perchè ci avrebbero portato lontano dal nostro scopo, soltanto ci è sembrato necessario ricordarlo per mostrare a quali fallaci risultati ebullioscopici possa condurre un etere impuro di alcool.

Noi dobbiamo tuttavia concludere che l'etere etilico non si presta per determinazioni ebulliscopiche sopra i nitrosolfuri, per quanto apparentemente non sia possibile constatare alcun indizio di decomposizione durante l'esperienza e per quanto lo stesso nitrosolfuro alcalino resista, come vedremo fra breve, a determinazioni ebullioscopiche in acqua.

Verificato come l'etere non si presti alla risoluzione del nostro problema, abbiamo esteso le indagini compiendo anzitutto determinazioni di conducibilità elettrica sulle soluzioni acquose del nitrosolfuro sodico, ricorrendo cioè alla nota regola di Ostwald e Walden.

Riportiamo qui appresso i risultati ottenuti impiegando il sale sodico, purificato per ripetute cristallizzazioni dall'acqua, ben seccato tra carta e poi su cloruro di calcio, e poniamo a lato per confronto i valori di conducibilità trovati da Walden (1) per l'arseniato monosodico e per il butirrato sodico.

$t = 25^0$	$[Fe_4(NO)_7S_3]Na$			AsO_4H_2Na	$C_3H_7.COONa$
v	μ_1	μ_2	μ	μ	μ
32	64,4	64,2	64,3	72,3	71,8
64	65,9	65,3	65,6	75,5	74,4
128	67,6	66,9	67,2	78,3	77,0
256	68,9	68,8	68,8	80,6	78,9
512	72,0	71,2	71,6	82,7	80,7
1024	74,0	75,0	74,0	84,0	82,5
		$\Delta = 10,2$		$\Delta = 11,7$	$\Delta = 10,7$

(1) Zeitschr. f. Physik, 2, 53 (1888).

dopo 16 ore:

v	μ_1
32	64,4
1024	77,4

Il valore ottenuto per Δ mostra chiaramente come si sia in presenza del sale sodico di un acido monobasico e comprova in modo molto netto che ai nitrosolfuri spetta un peso molecolare semplice. La grande stabilità del nitrosolfuro sodico risulta anche dai valori di conducibilità ora riportati, ed ottenuti per le diluizioni $\frac{N}{32}$ e $\frac{N}{1024}$ dopo 16 ore da che erano state preparate le soluzioni e mantenute poi al riparo della luce; alla diluizione $\frac{N}{32}$ il sale non ha mostrato la più piccola alterazione di conducibilità e solo alla grande diluizione $\frac{N}{1024}$ (corrispondente a circa $^1/_2$ gr. di sale per litro) si può notare un leggero e sensibile principio di idrolisi.

In accordo con i dati della conducibilità elettrica ora riportati stanno i seguenti risultati delle determinazioni crioscopiche ed ebullioscopiche in acqua, da noi eseguite sui nitrosolfuri di sodio e di potassio.

Crioscopia in acqua (K = 18,5).

Nitrosolfuro di sodio:

	Solv.	Sost.	Concentr. %	Abbass. osservato
I	gr. 31,70	gr. 0,6302	1,988	0°,14
II	» 23,87	» 0,4100	1,717	0°,11

Peso molec. trovato I	Peso molec. trovato II	Calcolato per $^1/_2$ $[Fe_4(NO)_7S_3]Na$
262,7	288,9	276

Ebullioscopia in acqua (K = 5,2).

Nitrosolfuro di potassio:

	Solv.	Sost.	Concentr. %	Innalz. osservato
I	gr. 15,34	gr. 0,3180	2,073	0°,04 (metodo Landsberger)
II	» 19,30	» 0,2103	1,089	0°,032

Peso molec. trovato I	Peso molec. trovato II	Calcolato per $^1/_2$ $[Fe_4(NO)_7S_3]K$
269,9	293,6	284,8

Questi risultati, come vedesi, dimostrano che i ferro-nitrosolfuri di sodio e di potassio subiscono a forti diluizioni acquose una completa e normale dissociazione elettrolitica, fornendo anche una nuova e caratteristica prova della loro forte natura complessa.

Per quanto il valore trovato per Δ definisse la questtone, noi abbiamo eseguito anche delle determinazioni ebullioscopiche e crioscopiche in altri solventi organici che si prestavano a sciogliere i nitrosolfuri, sperando di evitare fenomeni di dissociazione. Ricordiamo a questo punto come nessun nitrosolfuro $[Fe_4(NO)_7S_3]R'$, dei molti da noi preparati con le basi più differenti (loc. cit.), si è mostrato solubile in benzolo, venendo così ad escludere per le nostre determinazioni il solvente più indicato.

I solventi da noi adoperati sono stati l'acetone (ebullioscopia) ed il nitrobenzolo (crioscopia); essi per quanto dissocino fortemente i nitrosolfuri, hanno dato risultati che ci sembra opportuno riportare essendo ben limitati i casi di solubilità di sali inorganici in tali solventi.

Ebullioscopia in acetone (K = 18).

Si adoperò il prodotto puro (dal bisolfito) proveniente dalla fabbrica Kahlbaum. Dopo distillazioni fu seccato ripetutamente ed a lungo su ossido di bario; bolliva a 56°,4 (press. 758 mm.).

Nitrosolfuro di sodio:

	Solv.	Sost.	Concentr. %	Innalz. osservato
I	gr. 21,13	gr. 0,2725	1,289	0°,08
II	» 21,13	» 0,4334	2,051	0°,125
III	» 16,70	» 0,2492	1,492	0°,10

Peso molec. trovato			Calcolato per
I	II	III	$\frac{1}{2}$ $Fe_4(NO)_7S_3Na,2H_2O$
290	295,3	268,5	294,5

Nitrosolfuro di potassio, anidro

	Solv.	Sost.	Concentr. %	Innalz. osservato
I	gr. 20,03	gr. 0,2768	1,381	0°,09
II	» 18,09	» 0,2369	1,309	0°,082

Peso molec. trovato		Calcolato per
I	II	$^1/_2$ $[Fe_4(NO)_7S_3]K$
276,2	287,3	284,8

I due nitrosolfuri di sodio e di potassio (quest'ultimo anidro), sono perciò completamente dissociati in acetone, e le loro soluzioni in tale solvente conducono molto bene la corrente elettrica. Il potere dissociante dell'acetone osservato nel nostro caso, se è in relazione con l'elevato valore (25,7), della costante dielettrica di tale solvente, corrispondente all'incirca a quella dell'alcool etilico, non concorda però con il comportamento generale dell'acetone stesso, che ha quasi sempre mostrato ebullioscopicamente di dare pesi molecolari normali.

Crioscopia in nitrobenzolo (K = 70).

Il nitrobenzolo puro della fabbrica Kahlbaum fu cristallizzato e distillato frazionamente. Bolliva a 208° e fondeva a 5°,6 (pressione 761 mm.).

Nitrosolfuro di potassio anidro:

	Solv.	Sost.	Concentr. %	Abbass. osservato
I	gr. 25,92	gr. 0,3807	1,468	0°,39
II	» 25,92	« 0,5863	2,262	0°,58
III	» 26,50	» 0,0755	0,284	0°,07

Peso molec. trovato			Calcolato per
I	II	III	$^1/_2$ $[Fe_4(NO)_7S_3]K$
263	273	284	284,8

Anche in nitrobenzolo, come in acqua ed in acetone, il nitrosolfuro di potassio risulta completamente dissociato, il che concorda pure in tal caso con la costante dielettrica (34-35) posseduta dallo stesso nibrobenzolo, superiore anche a quella dell'alcool metilico. La soluzione del nitrosolfuro in nitrobenzolo conduce bene la corrente elettrica [1].

[1] In questi ultimi giorni è comparsa nel fascicolo di settembre della Zeitschr. für physik. Chemie (*60*, 385) una Nota di Beckmann e Lockemmann sopra il nitrobenzolo come solvente crioscopico. Questi autori pongono in rilievo l'alto grado di igroscopicità posseduto da tale solvente, il quale, per essiccamento molto accurato, può giungere ad elevare il suo punto di congelamento di 0°,4 La costante crioscopica 70, finora adottata, si riferirebbe soltanto al nitroben-

Risulta provato dai valori trovati per Δ nelle determinazioni di conducibilità elettrica, che spetta ai ferro-nitrosolfuri un peso molecolare corrispondente alla formola semplice $[Fe_4(NO)_7S_3]R'$. Inoltre il comportamento di tali composti sia in soluzione acquosa, come negli altri solventi organici adoperati, dimostra che essi apprartengono alla categoria dei veri sali complessi. La quale cosa appariva pure da prove del tutto chimiche, poichè era stato a noi possibile, come si è reso noto precedentemente (loc. cit.), di eseguire numerosi e svariati doppî scambî anche con basi polivalenti è nei quali l'anione $[Fe_4(NO)_7S_3]'$ è rimasto sempre inalterato, riuscendo pure a salificare basi molto deboli, quali ad esempio la piridina.

Abbiamo poi provato, pure in Note precedenti (loc. cit.), che questo complesso nitrosolforato si mantiene inalterato anche di fronte all'azione di energici riducenti come l'idrazina, l'idrossilammina, ed altri. dei quali può fornire i rispettivi nitrosolfuri perfettamente definiti e cristallizzati.

A dimostrare la forte natura complessa dei ferro-nitrosolfuri sta pure il fatto, da noi verificato, che se si mantiene in vaso chiuso, esposta alla luce solare diretta, anche per più giorni, una soluzione di nitrosolfuro potassico $[Fe_4(NO)_7S_3]K$ in alcool etilico (99 %), essa si conserva perfettamente inalterata, nè può notarsi alcun fenomeno di decomposizione; evaporando poi il solvente si riottiene il primitivo nitrosolfuro in bei cristalli lucenti. E' superfluo ricordare come in identiche condizioni, molti fra i sali inorganici più complessi e stabili vengano più o meno completamente ridotti.

---

zolo umido, giacchè per quello secchissimo il valore si eleverebbe a più di 80 (valore massimo osservato 84,63).

Beckmann e Lockemann, nelle loro esperienze crioscopiche, hanno seccato il nitrobenzolo anzitutto per distillazione e cristallizzazione frazionata e poi conducendovi attraverso e per più giorni, una corrente di aria secchissima. Il nitrobenzolo usato per le nostre esperienze, come sopra si è detto, era stato purificato per ripetute distillazioni e cristallizzazioni frazionate, mantenendo il prodotto, distillato poco prima dall'esperienza crioscopica, al riparo dell'umidità atmosferica. Crediamo perciò nel nostro caso che possa bene applicarsi la costante 70, comunemente accettata, ed impiegata dallo stesso Beckmann (loc. cit.) per il nitrobenzolo sottoposto soltanto a cristallizzazioni e distillazioni, e ciò in vista anche della concordanza dei risultati ottenuti nelle nostre determinazioni, ripetute molte volte ed in epoche diverse.

Roma, Istituto di chimica generale della R. Università.

Sul perossido di mercurio

Nota di GIOVANNI PELLINI

(Giunta il 5 novembre 1907).

Per spiegare la scomposizione catalitica dell'acqua ossigenata per opera di diverse sostanze, si ammette che a spese dell'acqua ossigenata avvenga la formazione di ossidi superiori instabili, i quali tosto si scindono rigenerando il corpo attivo con sviluppo di ossigeno. A questa classe di fenomeni si ricollegano le cosidette reazioni di riduzione operata dall'acqua ossigenata, dove pure si ammette che in principio si abbia una vera e propria ossidazione o in certi casi anche addizione di acqua ossigenata, ma che i prodotti superiori che si formano, si scindano tosto in sostanze diverse a seconda delle condizioni in cui l'esperienza viene eseguita. E' perciò interessante poter stabilire dal punto di vista chimico l'esattezza di tali supposizioni con l'isolare e studiare i perossidi che si suppongono formarsi. In diversi casi il problema è stato risolto.

Il mercurio agisce per catalisi sull'acqua ossigenata ed il suo ossido HgO si riduce con essa passando a seconda delle condizioni a Hg_2O oppure a mercurio metallico. Questi fenomeni catalitici hanno trovata la loro spiegazione chimica nel perossido di mercurio preparato recentemente dal sig. Antropoff [1] nell'Istituto chimico diretto dal prof. Bredig di Heidelberg. Il Bredig [2] aveva già osservato nei suoi studî sopra la catalisi dell'acqua ossigenata per mezzo del mercurio che se si versa alla temperatura ordinaria su del mercurio dell'acqua ossigenata al 10-11 $^0/_0$, la superficie del mercurio si ricopre tosto di un velo di color giallo-rosso intenso e successivamente principia la catalisi dell'acqua ossigenata con sviluppo di ossigeno; catalisi che violenta per qualche minuto improvvisamente si arresta per ricominciare dopo qualche secondo con ripetizione periodica del fenomeno e conseguente sparizione e riapparizione della sostanza superficiale giallo-rossa. I tentativi per isolare questa sostanza non essendo riusciti per la sua instabilità, Antropoff ha sostituito il mercurio metallico con il suo ossido HgO, riuscendo dopo un lungo contatto a isolare il perossido di mer-

(1) Zeitschrift für Elektrochemie, *12*, 585 (1906).
(2) Bredig und Weinmayr, Eine periodische Kontaktkatalyse. Z. phys. Chemie, *42*, 601 (1903).

curio HgO_2. Poichè traccie di alcali determinano una veloce scomposizione del perossido mentre questa è impedita dalla presenza di traccie di $H^{\bullet}$ - ioni, Antropoff opera nel seguente modo: L'ossido di mercurio rosso ottenuto per via secca dal nitrato, e che contiene traccie di acido in forma di nitrato basico, viene fatto reagire a bassa temperatura con acqua ossigenata al 30 %. Si ottiene così dall'ossido rosso una sostanza rosso-bruna che analizzata corrisponde alla formola HgO_2, e possiede tutti i caratteri dei perossidi.

Io ho ripetuto le esperienze ponendomi nelle condizioni stesse di Antropoff e non posso che confermare pienamente le ricerche di detto autore.

La temperatura migliore di reazione è compresa fra 0° e — 5°; in tali condizioni l'ossido rosso di mercurio posto in contatto con una forte quantità di acqua ossigenata al 30 % si trasforma lentamente dapprima in una sostanza rosso-viva che poscia diventa rosso-bruna. Il contatto può essere prolungato per diverse ore senza che si osservi la minima scomposizione. Il perossido formatosi io lo filtrai attraverso carta ed alla pompa, poscia lo lavai con poco alcool e poi con etere anidro fino ad asportare l'acqua ossigenata in eccesso.

Il procedimento analitico da me seguito consiste nel prendere una porzione non pesata del precipitato e gettarlo in una soluzione di ioduro potassico acido per acido solforico. Il perossido si scioglie lentamente con messa in libertà dello iodio. Dopo circa un'ora si porta la soluzione a volume noto, e su di una aliquota si titola lo iodio con l'iposolfito sodico, mentre nel rimanente del liquido si determina il mercurio sotto forma di solfuro HgS.

ESPERIENZA 1ª — Il contatto dell'ossido mercurico con l'acqua ossigenata è stato della durata di circa 15 minuti.

HgS pesato gr. 0,9315 corrispondente a gr. 0,8672 di HgO.

O (attivo) gr. 0,0109.

Rapporto fra mercurio e ossigeno totale = 1 : 1,169.

ESPERIENZA 2ª — Il contatto con l'acqua ossigenata è durato circa tre ore.

HgS pesato gr. 0,7222 corrispondente a gr. 0,6724 di HgO.

Ossigeno attivo gr. 0,0498.

Rapporto fra mercurio e ossigeno totale = 1 : 2,00.

In seguito io ho cercato se fosse possibile la formazione di

questo perossido in modo diverso, e precisamente se si potesse ottenere per precipitazione dei sali mercurici messi in presenza di acqua ossigenata: le esperienze istituite a tale scopo ebbero risultato positivo.

Io aveva già da tempo osservato che se si mescola alla temperatura ordinaria una soluzione acquosa concentrata di cloruro mercurico con una certa quantità di acqua ossigenata al 30 $^0/_0$ e si aggiunge di poi una soluzione di idrato potassico o sodico in eccesso, si forma un precipitato rosso-vivo che immediatamente si scompone passando al giallo e finalmente con sviluppo fortissimo di calore e ossigeno si ottiene del mercurio metallico. In queste condizioni il precipitato primitivo rosso si scompone perchè evidentemente vi concorrono l'eccesso dell'alcali e l'elevata temperatura. Se invece si impiegano soluzioni alcooliche di idrato alcalino e cloruro mercurico, è sufficiente operare alla temperatura di 0° perchè il precipitato rosso possieda una sufficiente stabilità e si possa raccogliere su filtro e lavarlo fino a eliminazione completa dell'acqua ossigenata in eccesso.

Vedremo che il precipitato rosso è costituito dal perossido di mercurio.

Per prepararlo si opera nel seguente modo: in una bevutina a collo stretto si pongono cem. 5 di soluzione alcoolica di cloruro mercurico (gr. 32 di $HgCl_2$ in ccm. 100 di soluzione) si aggiungono ccm. 10 di acqua ossigenata al 30 $^0/_0$, poi con un po' di alcool si ridiscioglie il precipitato di cloruro mercurico formatosi e si raffredda tutta la soluzione a 0°. Dopo poco tempo si aggiunge la quantità teorica di soluzione alcoolica di idrato potassico perchè precipiti HgO e si agita. Il precipitato al primo istante giallo diventa tosto di un bel colore rosso-vivo. Non si avverte che un lentissimo sviluppo di gas anche quando si mantenga il precipitato in contatto al liquido per diverso tempo alla temperatura ambiente.

Per raccoglierlo si filtra alla pompa attraverso carta e lo si lava fino a eliminazione dell'acqua ossigenata in eccesso. Il miglior liquido di lavaggio è l'etere anidro raffreddato a 0°. L'alcool si presta assai meno, poichè il precipitato dapprima rosso-vivo diventa coi successivi lavaggi giallo-scuro con evidente ossidazione dell'alcool senza sviluppo di ossigeno.

Le esperienze 1ª e 2ª si riferiscono a precipitati lavati con

l'alcool, le altre a precipitati lavati con l'etere. L'analisi venne eseguita nel modo detto sopra.

ESPERIENZA 1ª — HgS pesato gr. 0,5375 corrispondente a gr. 0,5004 di HgO
Ossigeno attivo gr. 0,0062.
Rapporto fra mercurio e ossigeno totale = 1 : 1,167.

ESPERIENZA 2ª — HgS = gr. 0,4155 ; HgO = gr. 0,3868.
Ossigeno attivo gr. 0,01556.
$\frac{\text{Mercurio}}{\text{Ossigeno}} = 1 : 1,544.$

ESPERIENZA 3ª — HgS = gr. 0,4885 ; HgO = gr. 0,4548.
Ossigeno attivo gr. 0,0257.
$\frac{\text{Mercurio}}{\text{Ossigeno}} = 1 : 1,762.$

ESPERIENZA 4ª — HgS = gr. 0,9880 ; HgO = gr. 0,9198.
Ossigeno attivo gr. 0,054.
$\frac{\text{Mercurio}}{\text{Ossigeno}} = 1 : 1,793.$

ESPERIENZA 5ª — HgS = gr. 0,4607 ; HgO = gr. 0,4289.
Ossigeno attivo gr. 0,0326.
$\frac{\text{Mercurio}}{\text{Ossigeno}} = 1 : 2,02.$

Le analisi dimostrano che qualora si riesca a impedire completamente la scomposizione, il rapporto mercurio : ossigeno è di 1 : 2 corrispondente alla formola HgO_2.

Il perossido di mercurio così ottenuto è una sostanza apparentemente amorfa di color rosso-mattone. Con l'acqua si scompone lentamente con formazione di acqua ossigenata, ossido di mercurio giallo e sviluppo di ossigeno.

Con gli acidi si scioglie formando sali mercurici e acqua ossigenata. Con l'acido cloridrico sviluppa cloro. Libera lo iodio dal ioduro di potassio e decolora la soluzione di permanganato potassico. Essa si comporta perciò come un vero perossido.

Il perossido HgO_2 preparato col metodo di Antropoff è anche

allo stato asciutto abbastanza stabile, ottenuto per precipitazione invece si scompone assai rapidamente passando ad ossido mercurico. Preparato col metodo di Antropoff non dimostra possedere acqua di costituzione. Non risolvibile rimane il problema nel caso che sia ottenuto per precipitazione: è però probabile, visto il modo di formazione, che anche in questo caso non contenga acqua.

Il comportamento del perossido di mercurio rispetto a quelli di magnesio, zinco e cadmio è in relazione colla disposizione degli elementi nel sistema periodico. La stabilità assai limitata del perossido di mercurio è in relazione col carattere debolmente positivo dell'elemento.

I perossidi si formano coi seguenti metodi: lenta combustione (autossidazione) alla temperatura ordinaria; azione dell'ossigeno a temperatura elevata; azione dell'ozono; e soprattutto azione dell'acqua ossigenata. Si può ritenere sufficientemente provato che il perossido di mercurio si possa ottenere anche per azione dell'ozono sul mercurio metallico, come risulta dalle recenti esperienze di Manchot e W. Kampschulte ([1]). Questi autori studiando il comportamento dell'ozono sul mercurio a diverse temperature hanno osservato sulla superficie del metallo a 238° un fuggevole straterello di una sostanza giallo-bruna. Verosimilmente si tratta della formazione di perossido di mercurio, che sebbene sia instabilissimo tuttavia può formarsi anche ad elevata temperatura, come diversi altri esempi lo dimostrano.

Infine faccio osservare come il nuovo nome di « perossidati » introdotto da Bredig ([2]) per differenziare i perossidi ottenuti per azione dell'acqua ossigenata dai perossidi MnO_2 , PbO_2, non sia, a parer mio, necessaria. I nomi di antozonidi, di olossidi, di molossidi, di perossidati, vogliono tutti significare la stessa classe di corpi, quelli che con Mendeleyeff si chiamano perossidi ed hanno metodi di formazione e comportamento chimico ben distinto dagli ossidi superiori del piombo e del manganese.

([1]) Berichte, *40*, 2891 (1907).
([2]) Loco citato.

Istituto di chimica generale, R. Università di Padova, agosto 1907.

Azione dei diazo-idrocarburi grassi sul cianogeno e suoi derivati. — I. Cianogeno.

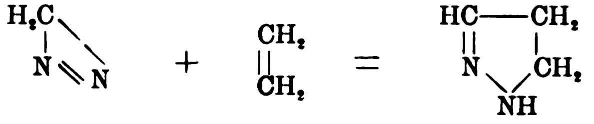
Nota di A. PERATONER e E. AZZARELLO.

(Giunta il 16 novembre 1907).

I primi risultati delle presenti ricerche furono resi di ragione pubblica già qualche tempo addietro ([1]), ma solamente ora ci è possibile di comunicare per esteso i dettagli; e ciò sia per le difficoltá che sorsero nel completamento delle nostre esperienze iniziali, sia perchè nel frattempo essendosi per questo lavoro delineato un piano più ampio, che usciva dai limiti dapprima posti, era più indicato di riunire tutto il materiale sperimentale come in oggi facciamo, sembrando inoltre opportuno di attendere l'esito di alcuni altri nuovi contributi (di imminente pubblicazione) che altri sperimentatori nel nostro istituto avevano divisato di arrecare alla chimica del cianogeno, guidati però da premesse affatto indipendenti e da concetti proprî.

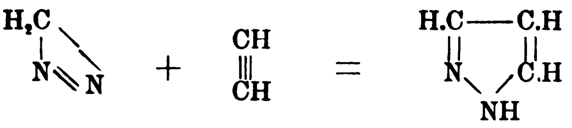
Mentre noi dunque nella presente Nota ci occupiamo solamente della reazione fra i diazo-composti grassi ed il *cianogeno gassoso*, le Note che susseguono dànno conto del comportamento del diazo-metano e del diazo-etano con alcuni derivati del cianogeno e permettono d'iniziare una discussione sulle regolarità da un canto e sulle divergenze dall'altro che si manifestano in queste varie reazioni.

I diazo-corpi della serie grassa si addizionano ai composti contenenti sia il legame doppio che quello triplo fra atomi di carbonio fornendo rispettivamente derivati pirazolinici e pirazolici. Così, per dire dei casi più semplici, uno di noi ([2]) ottenne la pirazolina da diazo-metano ed etilene:



ed H. v. Pechmann ([3]) aveva preparato prima il pirazolo facendo reagire lo stesso diazo-idrocarburo con l'acetilene:

([1]) Rendiconti della Società chimica di Roma, seduta del 10 aprile 1904.
([2]) Azzarello, Rendiconti Acc. Lincei, XIV. (5) 285 (1905).
([3]) Berichte, *31*, 2950 (1898).



Ora l'analogia che indubbiamente esiste fra gli aggruppamenti $—C\equiv C—$ e $—C\equiv N$, e della quale con successo hanno fatto tesoro Hantzsch e Werner (1) nella teoria della isomeria fra le ossime, ci faceva ritenere probabile che i composti contenenti legami multipli fra carbonio e azoto si fossero comportati di fronte ai diazoidrocarburi alifatici in modo affatto analogo ai composti etilenici ed acetilenici.

I pochi fatti noti nella letteratura invero non darebbero ragione di questo assunto, dappoichè per l'isocianato di fenile, secondo esperienze di v. Pechmann (2) è assai dubbio se si addiziona con diazo-metano; e l'esperienza recente di Palazzo e Carapelle (3) con l'acido cianico libero, che risulta unicamente come acido isocianico $OC=NH$, dimostra che addizione del diazo-composto non ha luogo. Per quel che riguarda poi altri derivati del cianogeno, sempre a dire del Pechmann, che vi accenna appena, l'acido cianidrico (4) fornirebbe soltanto aceto-nitrile, venendo cioè semplicemente eterificato, secondo lo schema:

$$N\equiv C—H + N_2H_2C = N\equiv C—CH_3 + N_2$$

che parlerebbe per la formula nitrilica dell'acido, ed il benzo-nitrile resta inalterato in contatto con detto reattivo.

Noi abbiamo innanzi tutto ripetuto le esperienze con benzonitrile ed aceto-nitrile, però impiegando invece il diazo-etano, che generalmente reagisce con maggiore energia del diazo-metano (5); abbiamo dovuto convincerci che neppure questa sostanza altera menomamente i nitrili.

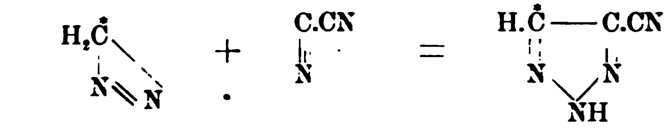
Se invece si sperimenta allo stesso modo il cianogeno libero facendo reagire una soluzione eterea satura del gas col diazo-

(1) Berichte, *23*, 11 (1890); Cfr. V. Meyer, Lehrbuch d. organischen Chemie, II, Bd., pag. 502.
(2) Berichte, *28*, 861 (1895).
(3) Gazz. chim. ital., *37*, I, 184 (1907).
(4) Berichte, *28*, 857 (1895).
(5) Peratoner e Azzarello, Rendiconti Acc. Lincei, XV, (5) 142 (1906).

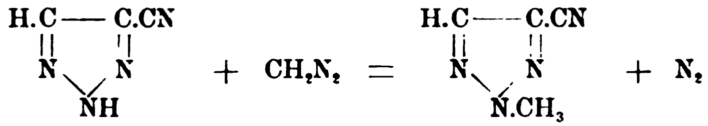
metano (o diazo-etano) in soluzione della media concentrazione consigliata dal Pechmann (2-5 %), si hanno reazioni tanto violente da sembrare quasi esplosioni. Caratteristico per esse è il fatto che neppure le basse temperature, ottenute con miscugli frigoriferi o con anidride carbonica solida, le mitigano molto. Soltanto la diluizione maggiore con etere, unita sempre a raffreddamento energico, rende la reazione praticabile, la quale d'altronde è sempre istantanea, come rivela l'immediato scoloramento della soluzione gialla del diazo-composto.

In questa reazione non solo avviene l'addizione dei corpi impiegati, molecola per molecola, ma ove non si usino speciali precauzioni, i diazo-composti eterificano di preferenza le piccole quantità di prodotto di addizione formatosi in un primo tempo, secondo le seguenti due equazioni:

I)



II)



Le sostanze ottenute, come mostrano questi schemi, sono da considerarsi come ciano-derivati dell'*oso-triazolo* descritto per la prima volta da v. Pechmann [1]. Difatti si comportano come nitrili, dando nella saponificazione con potassa alcoolica, o meglio con acidi minerali diluiti, acidi osotriazol-carbonici o gli eteri corrispondenti con l'alchile legato all'azoto. Il nitrile preparato secondo l'equazione I si trasforma così nell'acido osotriazol-carbonico dal punto di fusione 211°, identico a quello ottenuto dal Pechmann [2], identità che anche meglio viene assodata dallo studio di alcuni sali e dalla sua decomposizione in anidride carbonica e *oso-triazolo*.

La presenza degli alchili legati all'azoto nei prodotti eterificati venne poi dimostrata per mezzo di determinazioni quantitative di azo-alchile col metodo di Herzig e Meyer [3].

(1) Annalen der Chemie, *262*, 320 (1891).
(2) Ibidem, pag. 317-9.
(3) Monatshefte f. Ch., *15*, 613 (1894).

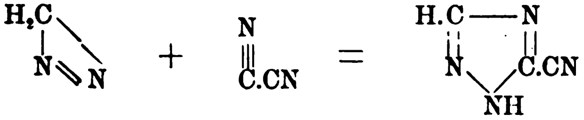
Questi prodotti di eterificazione furono dapprima gli unici che potemmo isolare nella cennata reazione. Essi si formano altresì e costituiscono l'unico prodotto di reazione, quando si faccia gorgogliare cianogeno gassoso in soluzione eterea ben raffreddata di diazo-idrocarburo, od ugualmente quando, viceversa, si limiti la quantità di diazo composto facendone gocciolare lentamente la soluzione sopra un'altra, fredda, di cianogeno in etere, per quanto quest'ultima sia concentrata ed in eccesso. Sembra dunque che diazo-metano e diazo-etano reagiscano meno facilmente sul legame multiplo tra l'azoto e il carbonio del cianogeno di quanto non agiscano eterificando il derivato osotriazolico una volta che questo sia già formato.

Per preparare quindi i nitrili non eterificati trovammo unico mezzo ridurre a minime proporzioni la quantità di diazo-composto mentre la si faceva venire a contatto con eccesso fortissimo di cianogeno. Adoperando cioè soluzioni eteree e fredde, estremamente diluite, del primo (circa 1 in 800-1000 di etere) e versandovi di un solo colpo grande eccesso di soluzione eterea concentrata di cianogeno, anch'essa ben raffreddata, restava molto limitato lo svolgimento di azoto indicante l'eterificazione del derivato triazolico, mentre contemporaneamente il liquido giallo si decolorava. I prodotti della reazione infine si rapprendevano in massa solida (nitrile non eterificato) impregnata da olio (nitrile eterificato) il quale veniva separato spremendo e cristallizzando il solido da benzolo. È superfluo aggiungere che al prodotto di eterificazione si può giungere facilmente dal nitrile solido puro.

Secondo gli schemi sopra riportati bisogna ammettere, come del resto già nella sintesi citata del pirazolo ed in altri casi simili, che nell'addizione del diazo-metano l'idrogeno del suo atomo di carbonio metilenico, sopra segnato con *, passi all'azoto spostandosi conseguentemente il doppio legame. Nel caso poi che si adoperi diazo-etano, si ottengono composti omologhi a quelli dianzi cennati, in cui il metile è legato al carbonio segnato da asterisco.

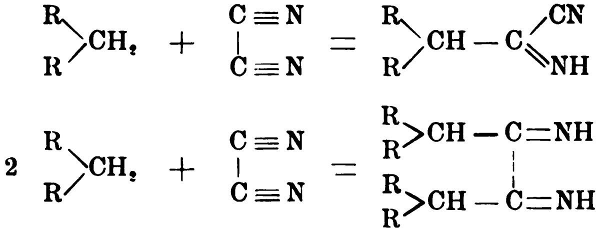
Su due punti principali vogliamo ancora soffermarci brevemente, che riguardano l'uno il modo nel quale si legano gli atomi nella nostra reazione, l'altro il differente comportamento dei due gruppi cianici del cianogeno. *A priori* non si sarebbe potuto prevedere quale dei due triazoli isomeri avesse preso origine da una

reazione di addizione, cioè, se derivati dell'osotriazolo del Pechmann, o del pirro-diazolo di Bladin; questi ultimi secondo lo schema seguente, in cui azoto del cianogeno uniscesi col carbonio del diazometano:

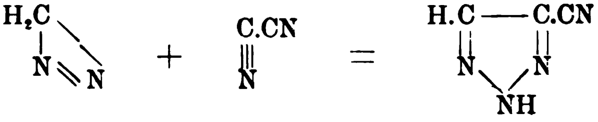


Però essendosi riscontrato come unico prodotto della reazione un osotriazolo in cui i tre atomi di azoto sono vicinali, siamo evidentemente di fronte ad una sintesi per unione diretta di atomi di azoto provenienti da prodotti diversi (Stickstoff-Synthese).

È questo un caso di sintesi non molto frequente e, per quanto sappiamo, il primo che si osserva per il cianogeno libero; questo si addiziona, è vero, in varie reazioni con altri composti metilenici, ma l'unione avviene solamente fra l'atomo di carbonio metilenico e quello del cianogeno, mentre l'azoto del cianogeno non vi prende parte. Così per citare un interessante esempio descritto recentemente da W. Traube [1] l'addizione avviene pure con composti metilenici del tipo dell'etere acetacetico ottenendosi due gruppi di sostanze:



La nostra reazione non è in disaccordo con queste esperienze, dappoichè lo schema di essa

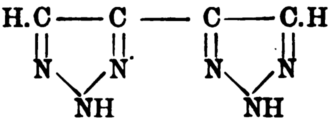


fa rilevare che è avvenuta del pari unione del metilene del diazocomposto con l'atomo di carbonio del cianogeno, ma vi è di più

[1] Annalen der Chemie *322*, 104 (1904).

caratteristica la facilità con cui i tre atomi di azoto vengono a disporsi in catena. Ciò è senza dubbio dovuto alla straordinaria energia con la quale avviene la reazione ed alla stabilità del prodotto eterociclico cui si perviene.

Quanto ai due gruppi cianici del cianogeno gassoso, è notevole che uno solo di essi prende parte alla reazione di addizione, mentre per la formula comunemente attribuita a questo gas si sarebbe attesa la formazione di un composto a due nuclei triazolici saldati per atomi di carbonio :



Questo fatto, invero sorprendente, potrebbe pel primo momento far pensare ad una costituzione diversa dei due gruppi cianici uniti insieme, tanto più che non è isolato, ma che con esso hanno riscontro esperienze analoghe: così ad esempio il cianogeno addiziona una sola molecola di alcool quando è trattato con cianuro di potassio acquoso-alcoolico ([1]) ed anche nella reazione di Grignard ([2]) il comportamento del cianogeno è analogo. Infatti il joduro di magnesio-etile si addiziona ad un solo dei gruppi cianici fornendo un mono-chetone simmetrico in luogo di un α-dichetone.

Ma per giungere ad una diversa struttura dei due gruppi Cy bisognerebbe rievocare la formula indicata in via d'ipotesi dal Nef ([3]) come una delle possibili per uno dei tre tipi di cianogeno isomeri, cioè quella del ciano-isocianogeno contenente un atomo di carbonio tetravalente ed uno bivalente

$$N \equiv C —— N = C \ .$$

La facilità con cui l'atomo di carbonio bivalente prende parte alle reazioni ed in ispecie è capace di addizionare altri corpi, permetterebbe in allora di fare attribuire alla presenza di un tale atomo nel cianogeno la capacità di questo corpo di reagire solamente con una parte della molecola.

([1]) Annalen der Chemie *287*, 280 (1895).
([2]) Blaise, Compt. rend., *232*, 40 (1901).
([3]) Annalen der Chemie *287*, 266 (1895).

Però simile ipotesi di fronte a tutto il comportamento chimico del cianogeno gassoso non è in alcun modo sostenibile; ed anzi non può non arrecare meraviglia che ancora in quest'anno (¹) viene data come unica possibile la formula di di-iso-cianogeno C = N —— N = C senza appoggio veruno di esperienze, nè con deduzioni veramente plausibili, laddove lo stesso Nef già aveva ritenuto tale struttura come inammissibile non dovendosi il cianogeno considerare come altro che ossalo-nitrile (²).

Anche uniformandosi all'opinione invalsa quasi generalmente, che cioè i cianuri metallici sono da considerarsi come veri isocianuri, non bisogna dimenticare in quale modo il cianogeno da essi prende origine: le temperature cui bisogna giungere per decomporre ad es. il cianuro mercurico sono tanto elevate, che necessariamente nelle molecole del gas che si sviluppa gli atomi devono prendere l'assestamento più stabile possibile, in cui viene a sparire quella speciale forma di energia latente dell'atomo di carbonio bivalente, sicchè atomi di tal natura devono ad ogni modo passare a tetravalenti. Questo modo di vedere è confortato dall'esperienze note sulle carbilammine (³) le quali pel solo riscaldamento (a partire da 140°) si trasformano parzialmente in nitrili, proporzionatamente alle temperature crescenti a cui si opera, e subiscono intiero questo mutamento quando l'operazione è eseguita direttamente a temperature elevate (240°).

Non abbiamo poi bisogno d'insistere molto sui numerosi fatti già ben noti che provano l'equivalenza dei due gruppi cianici nel cianogeno ed il legame esistente fra i due atomi di carbonio, per escludere la formula del ciano-isocianogeno o ciano-carbilammina: N ≡ C —— N : C. Citeremo solamente esperienze che avvengono a basse temperature, alle quali non si ammettono trasposizioni, come le saponificazioni in cui non si forma traccia di acido formico, ma unicamente acido ossalico; e poi le reazioni di addizione con l'idrogeno solforato (⁴), con le ammine aromatiche (⁵), con la idrossilammina (⁶), con l'etilato sodico alcoolico (⁷) nelle quali co-

(¹) Obermiller, Journ. f. prakt. Ch. *75*, 43 (1907).
(²) L. c.
(³) Guillemard, Bulletin *37*, I. (4) 269 (1907).
(⁴) Annalen der Chemie *38*, 315.
(⁵) Annalen der Chemie *66*, 129; Journ. f. prakt. Ch. *35*, 513 (1887).
(⁶) Berichte *22*, 1931 (1889).
(⁷) Annalen der Chemie *287*, 280 (1895).

stantemente intervengono due molecole del reattivo conducendo a derivati della serie ossalica.

A queste esperienze vengono ad aggiungersi quelle sopra da noi descritte e, che come fu detto avvengono a temperature notevolmente inferiori a 0°. La formula normale del cianogeno ed il legame esistente fra i due atomi di carbonio son dimostrati dal fatto che mentre uno di questi atomi prende parte alla formazione del nucleo osotriazolico, l'altro rimane sotto forma di gruppo nitrilico legato a carbonio, come è in modo non dubbio assodato dalla susseguente saponificazione ad acido ozotriazol-3-carbonico.

Al contrario si andrebbe incontro a serie difficoltà, ove si volesse supporre nel cianogeno la presenza anche di un sol gruppo isocianico. Innanzi tutto invocandosi questo, dovrebbesi ammettere che l'addizione del diazo-idrocarburo avvenga in un primo tempo all'atomo di carbonio bivalente, ma non si saprebbe certo spiegare, anche con una trasposizione ed uno spostamento dei doppi legami, in qual modo da un tale prodotto di passaggio si possa giungere ad un osotriazolo che porta poi un gruppo nitrilico attaccato al carbonio del nucleo. E simili obiezioni potrebbero sempre farsi in qualunque altro modo si voglia interpretare la reazione, supponendosi i due gruppi cianici non costituiti ugualmente.

Noi non ci saremmo davvero dilungati tanto su questo argomento se non ci fosse sembrato necessario di confutare col risultato di esperienze le recenti asserzioni di Obermiller sulla formula del cianogeno.

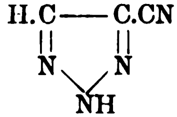
Resta tuttavia a chiarire perchè delle due parti simmetriche della molecola una sola addiziona il diazo-idrocarburo. Ora come all'esordio fu notato, i nitrili, acetonitrile. benzonitrile, secondo le esperienze di v. Pechmann, da noi ripetute anche con diazo-etano, sono inerti di fronte al reattivo detto. Sembra che il gruppo cianico, quando rimane unito ad un radicale organico, abbia perduto la facoltà di reagire sul diazo-composto e tale comportamento non si limiterebbe ai soli nitrili in cui il legame fra il radicale ed il gruppo nitrilico è diretto, ma pare che si estenda anche a quei composti in cui questa unione del radicale avviene per un atomo di zolfo come intermediario. Esperienze che in proposito sono istituite dal dott. Palazzo, e che saranno quanto prima terminate, dimostrano chiaramente questo asserto.

Ora nel caso nostro è un nitrile precisamente il primo prodotto che dal cianogeno si forma, e come tutti gli altri derivati di questa classe esso non è ulteriormente alterato neppure da eccesso di diazo-metano o diazo-etano, se si fa astrazione dalla semplice eterificazione che subisce il gruppo immidico del nucleo osotriazolico.

I diazo-idrocarburi grassi sono del resto gli unici composti che producono la reazione tanto energica sopra descritta. Alcune esperienze con l'etere diazo-acetico ci hanno dimostrato che questa sostanza è completamente inerte, e ciò non solamente di fronte al cianogeno libero, ma anche con quei derivati del cianogeno che dànno del resto prodotti di addizione con diazo-metano. Come si rileverà dalla Nota seconda sono questi i derivati alogenati del cianogeno.

ESPERIENZE.

Ciano-osotriazolo.



Per riuscire ad isolare questo composto, che, come si disse, viene facilmente trasformato nell'N-metil-etere da un eccesso di diazo-metano, a 40 cc. di soluzione eterea di cianogeno satura ([1]) e ben raffreddata, aggiungevamo rapidamente 300 cmc. di una soluzione eterea di diazo-metano contenente il reattivo svolto da soli 2 cmc. di nitroso-metil-uretano (gr. 0,4 circa). In queste condizioni non si osserva uno sviluppo di gas degno di nota; anche la reazione sintetica, di condensazione, si svolge per altro in modo blando ed infatti il colorito del diazo-composto sparisce solo dopo qualche tempo. Il prodotto grezzo da noi ricavato in parecchie preparazioni consimili (per distillazione del solvente) ha l'aspetto

([1]) Le soluzioni eteree di cianogeno adoperate per tutte le esperienze sotto descritte, venivano preparate facendosi gorgogliare per più ore in etere anidro, mantenuto a-10°, il cianogeno svolto a caldo da una quantità rilevante di cianuro mercurico. Il gas giungeva nell'etere dopo avere attraversato un tubo con amianto e cloruro di calcio, il quale serviva a trattenere traccie di umidità e l'eventuale pulviscolo di para-cianogeno. Per lo più il titolo delle soluzioni così ottenute era del 4 %.

di massa cristallina, leggermente impregnata di olio, e si depura nel miglior modo cristallizzandosi dal benzolo in cui l'olio (il prodotto eterificato) è molto solubile anche a freddo. Ricristallizzato dallo stesso solvente con l'aggiunta di poco nero animale, si presenta in piccoli cristalli bianchi che fondono nettamente a 113-114°.

All'analisi:

Gr. 0,4221 di sostanza diedero gr. 0,5885 di CO_2 e gr. 0,0912 di H_2O.

Gr. 0,0664 di sostanza diedero cmc. 34 di N misurati a 17° e a 764 mm. Su cento parti:

Calcolato per $C_3H_2N_4$: C 38,29; H 2,12; N 59,57;
trovato: C 38,02; H 2,40; N 59,75.

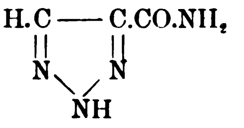
Il ciano-osotriazolo forma piccoli cristalli bianchi ed è facilmente solubile nell'acqua e nella maggior parte dei solventi organici. In soluzione nell'acqua ha reazione acida decisa ed a somiglianza dei composti osotriazolici con idrogeno immidico non sostituito, fornisce precipitati con la maggior parte dei sali dei metalli pesanti: con nitrato mercuroso dà un precipitato bianco, con solfato di rame un precipitato azzurro chiaro, con nitrato d'argento un precipitato bianco, solubile in ammoniaca.

La presenza del gruppo —CN è dimostrata dall'eliminazione quantitativa di ammoniaca per idrolisi con acido solforico diluito, nonchè dalla formazione del corrispondente acido osotriazol-carbonico.

Gr. 0,4803 di sostanza fornirono gr. 0,084 di ammoniaca. Su cento parti:

Calcolato per $C_2H_2N_3(CN)$: —CN 27,65; trovato: —CN 26,74.

Ammide dell'acido osotriazol-carbonico.



Questo composto si può facilmente isolare nell'azione della potassa alcoolica (20 %) sul ciano-osotriazolo testè descritto. A caldo l'operazione è abbastanza rapida; lo svolgimento di ammoniaca cessa ben presto e già dal liquido caldo comincia a separarsi l'ammide in forma di polvere bianca. Per estrarre il resto dalla solu-

zione, si elimina anzitutto la maggior parte del solvente, si riprende il residuo con molta acqua ed il nuovo liquido si neutralizza esattamente con acido solforico. Indi si porta a secco e si estrae più volte il residuo con alcool assoluto. L'estratto alcoolico si cristallizza una o due volte dall'acido acetico. Si ottengono così piccoli cristalli bianchi dal p. f. 256-7°. All'analisi:

Gr. 0,3059 di sostanza fornirono gr. 0,3656 di CO_2 e gr. 0,1385 di H_2O.

Gr. 0,1094 di sostanza fornirono cmc. 46,9 di N misurati a 14° ed a 755 mm.

Gr. 0,0642 di sostanza fornirono cmc. 36,4 di N misurati a 15° ed a 748 mm. Su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_2H_2N_3 . CO . NH_2$
C	32,59		32,14
H	5,03		3,57
N	50,09	49,64	50,00

L'ammide dell'acido osotriazol-carbonico a differenza del cianoosotriazolo, si scioglie poco nell'acqua e nella maggior parte dei solventi organici. In soluzione acquosa ha reazione acida decisa e si può neutralizzare esattamente con gli idrati alcalini, mentre non decompone i carbonati.

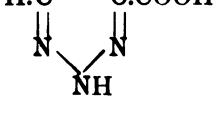
Gr. 0,1516 di sostanza furono saturati da gr. 0,07386 di KOH: Su cento parti:

Calcolato per $C_2HN_2(CO . NH_2)$ (NH): H immidico 0,892

Trovato: H immidico 0,869

Trattata a caldo con potassa alcoolica al 40 % o con acido cloridrico concentrato, fornisce

l'acido osotriazol-carbonico.



Dall'ammide ora descritta si ottiene il rispettivo acido osotriazol-carbonico saponificandola con potassa alcoolica al 40 % o con acido cloridrico al 30 %. Nel primo caso l'operazione viene protratta finchè non si svolge più ammoniaca, e l'acido (contenuto

nel liquido sotto forma di sale) si estrae poi operando nei modi consueti. Più semplice è la saponificazione con acido cloridrico al 30 %. Dopo un riscaldamento di più ore si separa una buona parte del prodotto in forma di polvere un po' colorata in bruno; la rimanente si ricava svaporandosi il liquido, con che il rendimento in acido grezzo è molto vicino al teorico. Per l'analisi, la sostanza fu tenuta prima alcune ore a digerire (a caldo) con carbone animale, indi si cristallizzò dall'acqua ottenendosi in polvere cristallina lievemente colorata in brunastro, dal p. f. 211°.

Gr. 0,0632 di sostanza fornirono cmc. 20,0 di N misurati a 16° ed a 764 mm. Su cento parti:

Calcolato per $C_3H_3N_3O_2$: N 37,16; Trovato: N 37,08.

L'acido osotriazol-carbonico è poco solubile in acqua, alcool, acido acetico, quasi insolubile in etere anidro, benzolo, acetone, cloroformio, etere di petrolio ed etere acetico. Cristallizza dall'acqua, dall'alcool e dall'acido acetico in polvere cristallina colorata in bruno chiaro. Fonde a 211° per decomporsi nettamente a temperatura un poco più elevata.

Noi abbiamo preparato ed analizzato altresì un

Sale di calcio. Questo si ottiene in stato di purezza decomponendosi con carbonato di calcio puro l'acido sciolto in acqua calda, e concentrandosi il filtrato a piccolo volume. Forma una polvere cristallina poco solubile in acqua fredda.

Gr. 0,8875 di sostanza secca all'aria, per riscaldamento a 120° perdettero gr. 0,1915 di peso. Su cento parti:

Calcolato per $C_3H_2N_3O_2ca.2H_2O$: H_2O 21,42.

Trovato: H_2O 21,57.

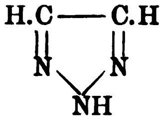
Gr. 0,202 di sale *anidro* fornirono gr. 0,104 di $CaSO_4$. Su cento parti:

Calcolato per $C_3H_2N_3O_2ca$: Ca 15,15; trovato: Ca 15,13.

Il nostro acido osotriazol-carbonico è poi identico sotto ogni rapporto a quello già descritto da v. Pechmann ([1]); così è stabile al permanganato, fornisce precipitati bianchi con nitrato di argento e col nitrato mercuroso ed un precipitato azzurro chiaro col solfato di rame. Infine riscaldato a 230-240° (bagno di lega) elimina anidride carbonica convertendosi in

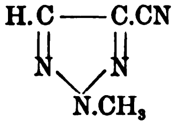
([1]) Annalen der Chemie, *262*, 314 (1891).

Osotriazolo.



Il distillato da noi ottenuto in queste condizioni mostra tutti i caratteri indicati da v. Pechmann per questa sostanza. È infatti un olio limpido, di odore leggermente alcaloideo, che per forte raffreddamento solidifica in massa cristallina, raggiata, dal punto di fusione 22,5°. Noi riconfermammo altresì la sua natura preparandone il sale d'argento ed un composto mercurico, i quali riscaldati mostrano un comportamento assai caratteristico ([1]).

Ciano-N-metil-osotriazolo.



Come sopra fu detto, tale sostanza è l'unico prodotto della reazione del diazo-metano sul cianogeno, allorchè quest'ultima si effettua in soluzioni concentrate. A 30 cmc. di soluzione eterea di cianogeno, raffreddata a—10°, aggiungevamo a poco alla volta 40 cmc. di una soluzione eterea di diazo-metano (anch' essa raffreddata a —10°) contenente il reattivo svolto da 5 cmc. di nitrosometil-uretano (da gr. 0,8 a 1 gr.). La reazione avviene in tal caso con sorprendente energia: in seno al liquido si manifesta un vivacissimo sviluppo di gas, epperò la decolorazione di esso è quasi istantanea. Il prodotto grezzo ricavato, per eliminazione del solvente, da 12 preparazioni consimili venne distillato alla pressione di 30 mm. e passò a 95°. Il liquido così ottenuto, ridistillato alla stessa pressione, mostrò poi lo stesso punto di ebollizione.

Gr. 0,4066 di sostanza fornirono gr. 0,6679 di CO_2 e gr. 0,1418 di H_2O.

Gr. 0,0745 di sostanza fornirono cmc. 34,0 di N misurati a 25° ed a 765 mm. Su cento parti:

Calcolato per $C_4H_4N_4$: C 44,44; H 3,70; N 51,85.

Trovato: C 44,79; H 3,87; N 51,29.

([1]) Annalen der Chemie, *262,* 322 (1891).

Il ciano-n-metil-osotriazolo è un liquido incoloro, con odore gradevole di frutta mature; non si mescola con l'acqua, si scioglie in alcool, in etere, in benzolo. Ha reazione neutra non decolora a freddo il permanganato.

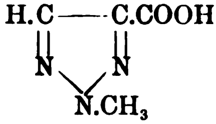
Anche in questo prodotto venne determinato quantitativamente il gruppo — CN. La saponificazione fu eseguita in un apparecchio analogo a quello di Zeisel, (in corrente di CO_2) raccogliendosi l'ammoniaca sotto forma di cloro-platinato ammonico.

Gr. 0,3100 di sostanza fornirono gr. 0,6030 di $(NH_4)_2\ PtCl_6$ [1]. Su cento parti:

Calcolato per $C_3H_4N_3(CN)$: — CN 24,80; trovato — CN 22,58.

Allorchè il riscaldamento con potassa alcoolica al 40 % si protrae diverse ore si ottiene quantitativamente il sale potassico del

*l'acido-*N*-metil-osotriazol-carbonico.*



Per isolarsi quest'acido, il sale potassico separatosi dal liquido alcoolico, e lavato con poco alcool, viene sciolto in acqua e addizionato di acido solforico diluito fino a leggera reazione acida del metil-orange. Il liquido estratto più volte con etere abbandona allora a questo solvente la massima parte dell'acido libero. Il prodotto cristallizzato da varî solventi (acetone, benzolo) e disseccato a 100° diede all'analisi i seguenti numeri:

Gr. 0,3400 di sostanza, cristallizzata dal benzolo, fornirono gr. 0,4747 di CO_2 e gr. 0,1249 di H_2O.

Gr. 0,3100 di sostanza, cristallizzata dall'acetone, fornirono gr. 0,4307 di CO_2 e gr. 0,1120 di H_2O,

Gr. 0,1030 di sostanza (dal benzolo) fornirono cmc. 30,6 di N misurati a 26° ed a 761 mm.

Gr. 0,3110 di sostanza (dal benzolo) alla determinazione di N-metile col metodo Herzig e Meyer fornirono gr. 0,5741 di AgJ. Su cento parti:

[1] La purezza del cloro-platinato ottenuto risultò dalla seguente determinazione di platino. Gr. 0,3199 di sostanza fornirono gr. 0,1399 di platino: platino % calcolato per $(NH_4)_2\ PtCl_6$ 43,93; trovato 43,74 %.

	Trovato		Calcolato per $C_3H_2N_2O_2(N.CH_3)$
C	38,07	37,89	37,79
H	4,08	4,01	3,93
N	33,02		33,07
$=N.CH_3$	22,73		22,83

L'acido n-metil-osotriazol-carbonico forma piccoli cristalli bianchi fusibili a 141°-142°, solubili in acqua, alcool, etere, cloroformio, e acetone, poco solubili in benzolo e quasi insolubili in etere di petrolio e benzina. Riscaldato nel vuoto a 160° circa sublima inalterato. Riscaldato su lamina di platino, con precauzione, fonde dapprima e poi s'infiamma deflagrando. La soluzione acquosa ha reazione acida spiccata, decompone i carbonati, fornisce precipitati bianchi col nitrato d'argento e con quello di mercurio (al minimo).

Sale di potassio. — Per ripetute cristallizzazioni del prodotto grezzo succennato dall'alcool acquoso. Forma squamette bianche, splendenti, insolubili in alcool assoluto.

Gr. 0,2202 di sostanza fornirono gr. 0,1156 di K_2SO_4.

Calcolato per $C_4H_4N_3O_2K$: K % 23,68; Trovato: K % 23,56.

Sale di bario. — Venne ottenuto in piccoli cristalli trimetrici, bianchi, contenenti acqua di cristallizzazione, saturandosi la soluzione acquosa calda dell'acido con carbonato di bario puro e concentrandosi a piccolo volume il liquido filtrato.

Gr. 0,2568 di sostanza fornirono gr. 0,1322 di $BaSO_4$.

Gr. 0,2297 di sostanza fornirono gr. 0,1190 di $BaSO_4$.

Gr. 0,2035 di sale riscaldati a 130°-150° perdettero gr. 0,029 di peso.

	Trovato		Calcolato per $(C_4H_4N_3O_2)_2Ba \cdot 3\,{}^1/_2\,H_2O$
Ba %	30,25	30,43	30,30
H^2O %	14,25		13,93

Gr. 0,1900 di sale anidro fornirono gr. 0,1137 di $BaSO_4$. Su cento parti:

Calcolato per $(C_4H_4N_3O_2)_2Ba$: Ba 35,15; trovato: Ba 35,21.

Il *sale di calcio* forma anch'esso una polvere cristallina molto solubile in acqua, insolubile in alcool.

Etere etilico $CH_3 . C_2HN_3 . COOC_2H_5$. — Per azione dell'acido cloridrico anidro sulla soluzione dell'acido in alcool assoluto. Li-

quido insolubile in acqua, di odore sgradevole, che a 60 mm. di pressione distilla intorno a 115°. Distillato più volte (per eliminarsene completamente l'acido cloridrico) diede all'analisi i seguenti risultati:

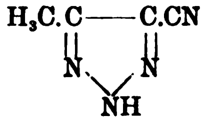
Gr. 0,2800 di sostanza fornirono gr. 0,4780 di CO_2 e gr. 0,1491 di H_2O.

Gr. 0,2161 di sostanza, alla determinazione di ossi-etile col metodo di Zeisel, fornirono gr. 0,3347 di AgJ. Su cento parti:

Calc. per $C_4H_4N_3O.OC_2H_5$: C 46,45; H 5,80; $-O.C_2H_5$ 29,03.

Trovato: C 46,55; H 5,91; $-O.C_2H_5$ 29,64.

Ciano-C-metil-osotriazolo.



Ad onta delle cautele dirette ad evitare l'eterificazione del gruppo immidico e che, come si disse, consistono nel fare uso di soluzioni molto diluite e fredde (— 10°) nelle quali il cianogeno sia in forte eccesso, non si riesce ad ottenere il superiore prodotto completamente scevro del rispettivo N-etere. Tuttavia la separazione dei due composti si effettua facilmente col benzolo. Il prodotto della reazione — una massa cristallina fortemente impregnata di olio — si scioglie a caldo nella quantità strettamente necessaria di benzolo; per raffreddamento cristallizza il nitrile non eterificato, mentre l'olio (nitrile eterificato) rimane in soluzione (e può essere riottenuto).

Per l'analisi il prodotto solido venne cristallizzato dal benzolo con aggiunta di poco nero animale.

Gr. 0,3246 di sostanza fornirono gr. 0,5323 di CO_2 e gr. 0,1206 di H_2O.

Gr. 0,1011 di sostanza fornirono cmc. 45,0 di N misurati a 17° ed a 760^{mm}.

Gr. 0,9020 alla determinazione del ciano-gruppo col metodo della saponificazione, fornirono gr. 0,1402 di ammoniaca.

Gr. 0,1314 di sostanza abbassarono di 0°,28 il punto di congelamento di gr. 16,11 di acido acetico glaciale.

	Trovato	Calcolato per $C_4H_4N_4$
C %	44,80	44,44
H %	4,12	3,70
N %	51,69	51,85
— CN %	23,78	24,07
Peso molecolare	113	108

Il ciano-c-metil-osotriazolo forma piccoli cristalli bianchi molto solubili in acqua, alcool, acetone, etere ed acido acetico, poco solubili in benzolo e quasi insolubili in etere di petrolio. Fonde a 84°, e a 30 mm. di pressione bolle a circa 160°. Non decolora a freddo il permanganato. La soluzione acquosa ha reazione acida; con solfato di rame dà un precipitato azzurro chiaro, con nitrato d'argento un precipitato bianco quasi caseoso, solubile in ammoniaca, e un precipitato bianco dà pure col nitrato mercuroso. Trattato con potassa svolge ammoniaca.

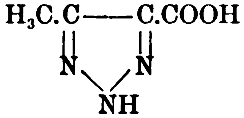
Sale di argento. — È una polvere bianca, stabile alla luce, che riscaldata bruscamente si decompone con leggiera deflagrazione.

Gr. 0,2007 di sostanza fornirono gr. 0,1010 di Ag.

Gr. 0,1020 di sostanza fornirono cmc. 23,9 di N misurati a 27° ed a 761^{mm}. Su cento parti:

Calc. per $C_4H_3N_4Ag$: Ag 50,23; N 26,04; Trov.: Ag 50,32; N 25,89.

Acido c-metil-osotriazol-carbonico.



Anche quest'acido, analogamente al suo omologo inferiore sopra descritto, può ottenersi dal corrispondente ciano-triazolo per saponificazione con potassa alcoolica al 40 %; tuttavia l'idrolisi con acido solforico diluito (25 %) si mostra preferibile anche avuto riguardo al rendimento. Dopo un conveniente riscaldamento (6-8 ore), il liquido solforico raffreddato abbandona la massima parte del prodotto acido in sottili aghi bianchi, lucenti. La rimanente parte può ancora ricavarsi neutralizzandosi il liquido con carbonato potassico (in presenza di metil-orange) ed estraendosi con alcool as-

soluto il residuo di svaporamento. Il prodotto cristallizzato dall'acqua diede all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,3010 di sostanza fornirono gr. 0,4165 di CO_2 e gr. 0,1100 di H_2O.

Gr. 0,0784 di sostanza fornirono cmc. 22,6 di N misurati a 17° ed 753 mm. Su cento parti:

Calcolato per $C_3H_4N_3$. COOH : C 37,79 ; H 3,93 ; N 33,07.

Trovato : C 37,74 ; H 4,06 ; N 33,13.

L'acido c-metil-osotriazol-carbonico forma cristallini aghiformi bianchi, splendenti, solubili in acqua, alcool, acetone, poco solubili in etere, quasi insolubili in cloroformio, etere di petrolio, benzolo. Fonde a 214° decomponendosi con schiumeggiamento e fornendo una sostanza oleosa, anch'essa di reazione acida, che dà precipitati bianchi col nitrato di argento e col nitrato mercuroso (probabilmente c-metil-osotriazolo).

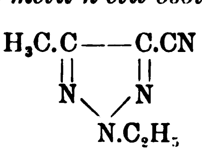
La soluzione acquosa ha reazione acida spiccata, decompone i carbonati, dà precipitati bianchi col nitrato d'argento e col nitrato mercuroso e un precipitato azzurro chiaro col solfato di rame.

Sale di calcio. — Venne ottenuto in forma di piccoli cristalli bianchi saturandosi la soluzione acquosa dell'acido con carbonato di calcio puro e concentrandosi a piccolo volume il liquido filtrato.

Gr. 0,3115 di sostanza fornirono gr. 0,1421 di $CaSO_4$. Su cento parti:

Calcolato per $C_4H_4N_3O_2ca$: Ca 13,69 , trovato : 13,41.

Ciano-c-metil-n-etil-osotriazolo.



Insieme col nitrile solido testè descritto si forma pure, come si disse, nella reazione del diazo-etano sul cianogeno, una quantità non indifferente di prodotto oleoso. Questa quantità è ancora più rilevante, ed anzi costituisce quasi l'unico prodotto della reazione, se questa si fa avvenire fra soluzioni molto concentrate di cianogeno e diazo-etano, siano pure raffreddate con anidride carbonica solida. In queste condizioni il loro miscuglio si decolora all'istante o lo sviluppo gassoso che contemporaneamente si produce è tanto

energico da simulare un'attivissima ebollizione dell'etere. Il prodotto di reazione — un liquido bruno, di odore poco gradito, che per raffreddamento non si rapprende in massa solida, o mostra solo qualche grumetto cristallino — contiene una quantità ben piccola del nitrile solido non eterificato; infatti sottoposto alla distillazione frazionata, a 30 mm., passa per la maggior parte a 100-110° e fornisce solo poche goccie di un liquido bollente a 160° e che, dal punto di fusione 204°, si riconosce per il ciano-c-metil-osotriazolo sopra descritto. Infine, se l'esperienza è disposta in modo che il cianogeno gassoso gorgogli molto lentamente (da un piccolo gassometro) in una soluzione eterea anche fredda, ma concentrata, di diazo-etano, il prodotto che si ricava, a reazione (decolorazione) completa, è esclusivamente il liquido oleoso cennato. Questo liquido dopo una prima distillazione a pressione ridotta mostrava a 28 mm. il p. eb. costante 105°, epperò risulta completamente identico al prodotto che si ricava dal ciano-c-metil-osotriazolo per eterificazione col diazo-etano.

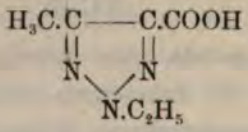
Gr. 0,1228 di sostanza fornirono cmc. 42,7 di N misurati a 15° ed a 764^{mm}.

Gr. 0,2200 di sostanza fornirono gr. 0,3010 di cloro-platinato ammonico. Su cento parti:

Calc. per $C_6H_8N_4$: N 41,17; —CN 19,11; trov.: N 40,96; —CN 16,02.

Il ciano-c-metil-n-etil-osotriazolo è un liquido oleoso, incoloro, di odore aromatico gradevole. Non è mescibile con l'acqua, si mescola invece con l'alcool, con l'etere, col benzolo. Ha reazione neutra. Riscaldato con potassa concentrata svolge ammoniaca.

Acido c-metil-n-etil-osotriazol-carbonico



Dopo un conveniente riscaldamento del nitrile eterificato con acido solforico al 25 %, il liquido solforico raffreddato abbandona buona parte dell'acido in forma di piccoli cristalli aghiformi. La rimanente parte può ancora ricavarsi neutralizzandosi il liquido acido con carbonato potassico (in presenza di metil-orange) ed

estraendosi con etere il residuo di svaporamento. Cristallizzato dal benzolo diede all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2102 di sostanza fornirono gr. 0,3571 di CO_2 e gr. 0,1130 di H_2O.

Gr. 0,0841 di sostanza fornirono cmc. 19,6 di azoto misurati a 16° ed a 759^{mm}. Su cento parti:

Calcolato per $C_6H_9N_3O_2$: C 46,45; H 5,80; N 27,09.

Trovato: C 46,33; H 5,97; N 27,13.

L'acido c-metil-n-etil-osotriazol-carbonico forma piccoli aghi bianchi splendenti, solubilissimi in etere, alcool, acetone e cloroformio, un po' solubili in benzolo ed in acqua, quasi insolubili in etere di petrolio. Fonde a 131° e nel vuoto distilla inalterato. Ha reazione acida, decompone i carbonati; col nitrato mercuroso dà un precipitato bianco.

Sale di calcio. — Venne ottenuto sotto forma di polvere bianca, cristallina, solubilissima in acqua ed in alcool, saturandosi la soluzione acquosa dell'acido con carbonato di calcio puro e svaporandosi a secco, su bagno-maria, il liquido filtrato. Il prodotto disseccato a 120° fino a peso costante diede all'analisi il seguente risultato:

Gr. 0,2356 di sale fornirono gr. 0,0924 di $CaSO_4$.

Su cento parti:

Calcolato per $C_6H_8N_3O_2ca$: Ca 11,49; trovato: Ca 11,53.

Palermo, Istituto Chimico dell'Università.

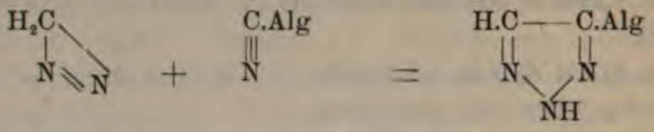
Azione dei diazo-idrocarburi grassi sul cianogeno e suoi derivati. — II. Composti alogenati.

Nota di A. TAMBURELLO ed A. MILAZZO.

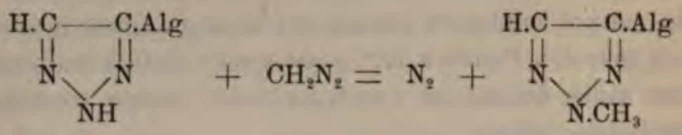
(Giunta il 16 novembre 1907).

Al pari del cianogeno gassoso i suoi derivati alogenati reagiscono abbastanza vivacemente coi diazo-idrocarburi grassi, in soluzione eterea alquanto concentrata, fornendo prodotti di reazione che per la loro genesi corrispondono perfettamente ai due tipi di nitrili di cui fu parola nella Nota precedente. Avviene cioè in primo

luogo un'addizione del derivato alogenato con il diazo-idrocarburo, molecola per molecola, secondo lo schema



Ma il prodotto ottenuto in seno alla soluzione di diazo-composto lascia eterificare assai facilmente l'idrogeno immidico fornendo gli eteri N-alchilici:



Sostanze di questo secondo tipo sono quelle che di preferenza si ricavano. Tuttavia fu possibile, in un solo caso, isolare anche il prodotto intermedio risultante dalla semplice addizione non seguita da ulteriore eterificazione, e fu questo nella reazione fra diazo-etano e cloruro di cianogeno, operandosi in soluzione eterea estremamente diluita analogamente a quanto da Peratoner ed Azzarello fu fatto rilevare nella Nota precedente. Generalmente però tali prodotti di semplice addizione sono in quantità talmente esigua da rendersene impossibile la separazione, quand'anche si usino tutte le precauzioni indicate pel cianogeno gassoso.

Noi crediamo di potere spiegare tali piccole divergenze tra il comportamento del cianogeno e quello dei suoi derivati alogenati tenendo presente l'osservazione che la vivacità con cui questi ultimi reagiscono coi diazo-idrocarburi è affievolita, certamente per la presenza dell'alogeno nella molecola. Ciò si arguisce dal diverso sviluppo di calore, dal movimento che si produce nel solvente e dalla durata della reazione che richiede talvolta varie ore acciocchè sia completa, finchè sia sparito cioè il colore giallo del diazo-composto. Nel caso del cianogeno, invece, tutte le reazioni avvenivano quasi istantaneamente, qualunque fosse la diluizione a cui si operava. Riteniamo poi che i nostri derivati di addizione semplice, essendo di natura più acida di quelli non alogenati, più facilmente subiscono l'azione eterificante ulteriore del diazo-composto.

Quantunque non abbiamo dimostrato per altra via la costitu-

zione dei nostri composti alogenati, pure non ci sembra in alcun modo dubbio che essi siano da considerarsi come derivati del nucleo osotriazolico, e ciò asseriamo data la perfetta analogia fra le esperienze attuali e quelle prima eseguite col cianogeno gassoso, il quale può ben ritenersi, agli effetti di questa reazione, come cianuro di cianogeno.

Per altro i composti in parola sono, a somiglianza dei derivati osotriazolici, sostanze molto stabili, che a pressione ridotta distillano del tutto inalterate. La difficoltà con cui cedono l'alogeno nelle determinazioni secondo Carius indica poi chiaramente che esso non è unito all'azoto bensì al carbonio.

I migliori rendimenti si ebbero col cloruro, mentre scemavano nella reazione col bromuro per lieve resinificazione dei prodotti. Dallo joduro non ci fu possibile ricavare alcun composto definito. La reazione col diazo-idrocarburo è bensì sufficientemente viva, però dopo eliminazione del solvente (etere) rimangono solamente sostanze resinose. La vivacitá della reazione diminuisce poi per i derivati alogenati col crescere del peso atomico dell'alogeno, essendo maggiore pel cloruro che pel bromuro e joduro di cianogeno, e così via.

Il diazo-etano si è mostrato anche in queste esperienze (¹) come reattivo più energico del corrispondente derivato del metano, il cui impiego ha costantemente richiesto un tempo alquanto più lungo per il completamento della reazione.

Per l'identità delle presenti reazioni con quelle che si verificano col cianogeno gassoso siamo infine condotti a riconfermare che il gruppo cianogeno dei derivati alogenici deve contenere, come il cianogeno stesso, triplo lègame fra carbonio e azoto. Solamente le formule $Cl-C\equiv N$ e $Br-C\equiv N$ sono in accordo con le nostre esperienze di sintesi di osotriazoli le quali scartano le altre tutt'oggi considerate, con atomi di carbonio bivalente, essendo atomi di tale natura indifferenti all'azione dei diazo-idrocarburi grassi (²).

La caratteristica dei diazo-composti grassi come reattivi è ap punto quella che avvenendo le reazioni a temperatura anche molto bassa, non possono a buona ragione verificarsi trasposizioni mo-

(¹) Vedi le Note precedenti di Peratoner ed Azzarello.

(²) Vedi le note precedenti di Peratoner ed Azzarello e quella susseguente di Peratoner e Palazzo sull'acido prussico.

lecolari, e che perciò la dimostrazione di strutture e di legami è notevolmente facilitata. D'altronde noi veniamo così a confortare l'esperienza di H. Gal [1] il quale nella reazione dello zinco-etile sul cloruro di cianogeno ricavò soltanto propionitrile:

$$CH_3 . CH_2 . zn\,(^2) + Cl - Cy = znCl + CH_3 . CH_2 . C{\equiv}N$$

Nè può aver peso l'osservazione che questi derivati alogenati si ricavano da alogeno libero e cianuri metallici, questi ultimi ormai indubbiamente riconosciuti per iso-cianuri. Nef ha già fatto vedere in qual modo si comporta in simili casi l'atomo di carbonio bivalente; ed a questa stregua nessuna difficoltà s'incontra a derivare p. es. il bromuro di cianogeno dall'isocianuro di potassio:

$$Br_2 + C{=}N.K = {}^{Br}_{Br}{>}C{=}N.K = Br - C \equiv N + KBr$$

F. D. Chattaway e J. M. Wadmore [3] considerando i derivati alogenati del cianogeno come composti alogeno-immidici $C{=}N.Alg$ si basano, in questa interpretazione, semplicemente sulla facilità con la quale l'alogeno viene dai varî reattivi eliminato dalla molecola. Ora è da obiettare in primo luogo che di fronte alle nostre esperienze di sintesi, semplici reazioni a doppio scambio, con eliminazione di alogeno, nulla di rigoroso provano. E d'altro canto composti così semplici, costituiti da pochi atomi, quali appunto questi alogenidi, sono dotati di eminente potere additivo, come del resto le stesse nostre ricerche dimostrano. Non può quindi escludersi la possibilità che le reazioni scritte dai succitati autori, ad es.

$$C{=}N . Br + H_2S = C{=}N . H + HBr + S$$

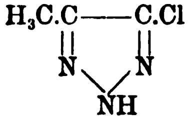
siano da interpretarsi secondo schemi come il seguente od altri simili.

$$\underset{\diagup \atop Br}{C \equiv N} + \begin{matrix} S.H \\ | \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} H.S \diagdown \\ Br \diagup \end{matrix}\!C{=}N.H = C{=}N.H + HBr + S$$

Il problema a nostro avviso non era risolvibile se non mediante sintesi assai blanda, e noi crediamo di averne fornito la dimostrazione.

(1) Comp. rend., *36* 48 (1868).
(2) zn = $^1/_2$ Zn.
(3) Journ. Chem. Soc., *81* 191 (1902)

3-cloro-4-metil-osotriazolo.



Versandosi una soluzione eterea (all'1 %) di cloruro di cianogeno in una soluzione ben raffreddata di diazo-etano (da 3 cmc. di nitroso etil-uretano e 40 cmc. di etere assoluto) diluita con 300 cmc. di etere assoluto, non si osserva alcun svolgimento gassoso, però dopo circa 4 ore l'intera massa è giá decolorata. Per eliminazione del solvente si ottiene un liquido quasi incoloro che non tarda a condensarsi in una massa di cristalli tabulari duri, incolori; questi cristalli spremuti fra carta per eliminare le traccie d'olio che li inquinano, si cristallizzano ripetute volte dal benzolo anidro e si ottengono in tal modo sotto forma di aghetti bianchi, splendenti, leggeri, con p. f. 77-78°. All'analisi:

Gr. 0,2614 di sostanza fornirono gr. 0,2980 di anidride carbonica e gr. 0,0897 di acqua.

Gr. 0,0989 di sostanza diedero cmc. 30,5 di azoto misurati a 20° ed a 766 mm.

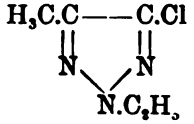
Gr. 0,1934 di sostanza riscaldati a 260° in tubo chiuso, secondo Carius, diedero gr. 0,2356 di cloruro di argento, corrispondenti a gr. 0,0582 di cloro. Su cento parti:

Calcolato per $C_3H_4N_3Cl$: C 30,63; H 3,42; N 35,74; Cl 30,21;

Trovato: C 31,10; H 3,81; N 35,56; Cl 30,08.

Il prodotto da noi analizzato si scioglie nell'acqua con reazione acida e dà: col nitrato d'argento un precipitato bianco, fioccoso, che non si altera alla luce ed è solubile in ammoniaca; col cloruro mercurico un precipitato bianco polveroso, col solfato di rame un precipitato azzurrognolo fioccoso.

N-*etil-3-cloro-4-metil-osotriazolo.*



In una soluzione eterea di diazo-etano (da 3 cmc. di nitroso-etil-uretano) ben raffreddata si versa la soluzione di un grammo

di cloruro di cianogeno in 10 cmc. di etere. Alla fine della reazione, abbastanza vivace, si ottiene per allontanamento del solvente un liquido appena giallognolo, di odore grato, discretamente volatile, che alla pressione di 40 mm. distilla incoloro a 86-88°. È insolubile in acqua, e in soluzione acquoso-alcoolica non dà precipitato nè con nitrato d'argento, nè con solfato di rame o con cloruro mercurico. All'analisi:

Gr. 0,1949 di sostanza fornirono gr. 0,2922 di anidride carbonica e gr. 0,1014 di acqua.

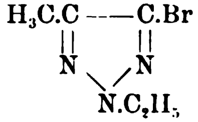
Gr. 0,1102 di sostanza diedero cmc. 27,5 di azoto a 20° e a 762 mm.

Gr. 0,2511 di sostanza riscaldata a 200° in tubo chiuso secondo Carius, fornirono gr. 0,2416 di cloruro d'argento corrispondenti a gr. 0,0597 di cloro.

Gr. 0,2916 di sostanza riscaldati a 270° in tubo chiuso secondo Carius, fornirono gr. 0,2843 di cloruro d'argento corrispondenti a gr. 0,0703 di cloro. Su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_3H_8N_3Cl$
C	40,89		41,23
H	5,78		5,49
N	28,62		28,86
Cl.	23,77	24,14	24,39

N-etil-3-bromo-4-metil-osotriazolo.



Operandosi nel modo anzidetto, con soluzioni discretamente concentrate di diazo-etano e con bromuro di cianogeno sublimato, anidro, si ottiene un liquido di odore grato il quale alla pressione di 30 mm. distilla incoloro a 84-85°. All'analisi:

Gr. 0,2636 di sostanza diedero gr. 0,3100 di anidride carbonica e gr. 0,1040 di acqua.

Gr. 0,1856 di sostanza fornirono cmc. 36,8 di azoto misurati a 24° ed a 759 mm.

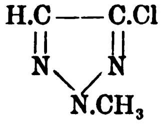
Gr. 0,2249 di sostanza riscaldati a 270° in tubo chiuso, secondo Carius, fornirono gr. 0,2225 di bromuro di argento corrispondenti a gr. 0,0947 di bromo. Su cento parti:

Calcolato per $C_5H_8N_3Br$: C 31,57; H 4,21; N 22,10; Br 42,10.
Trovato: C 32.07; H 4,38; N 22,20; Br 42,10.

Il liquido in parola è insolubile in acqua, e in soluzione acquoso-alcoolica si comporta in modo affatto analogo al composto clorurato descritto precedentemente.

Il prodotto non eterificato si ottiene in questo caso in quantità irrisoria. Soluzioni eteree diluite dei due corpi (diazo-etano e bromuro di cianogeno) messe a reagire non si scolorano che lentamente.

N-*metil-3-cloro-osotriazolo.*



Con soluzioni discretamente concentrate e fredde di diazo-metano e di cloruro di cianogeno si ottiene a reazione completa, e dopo eliminazione del solvente, un liquido di odore grato che alla pressione di 39 mm. distilla incoloro fra 62-65°. All'analisi:

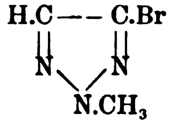
Gr. 0,2028 di sostanza riscaldati a 260° in tubo chiuso, secondo Carius, fornirono gr. 0,2400 di cloruro d'argento, corrispondenti a gr. 0,0593 di cloro. Su cento parti:

Calcolato per $C_3H_4N_3Cl$: Cl 30,21; trovato: Cl 29,24.

Nelle varie determinazioni di alogeno eseguite su questa sostanza non abbiamo potuto avere numeri migliori di questi ora riferiti, essendosi costantemente verificate sopra 260° violente esplosioni.

Il *prodotto non eterificato* anche qui si ottiene in quantità trascurabile.

N-*metil-3-bromo-osotriazolo.*



Operandosi nel modo anzidetto si ottiene un liquido volatile, di odore pungente, che provoca la lagrimazione; alla pressione di 22 mm. esso distilla incoloro fra 62-65°.

Gr. 0,2355 di sostanza riscaldati a 260° in tubo chiuso, secondo Carius, fornirono gr. 0,2653 di bromuro d'argento corrispondenti a gr. 0,1129 di bromo. Su cento parti:

Calcolato per $C_3H_4N_3Br$: Br 49,38 ; trovato : Br 47,94.

Per il riscaldamento sopra 260° si verificarono anche in questo caso violente esplosioni.

Il *prodotto non eterificato* si ottiene anch'esso, ma in quantità non isolabile.

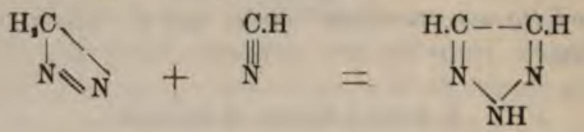
Azione dei diazo-idrocarburi grassi sul cianogeno e suoi derivati. — III. Acido prussico ([1]).

Nota di A. PERATONER e F. C. PALAZZO.

(Giunta il 16 novembre 1907).

Come è stato rilevato precedentemente ([2]), l'azione del diazometano sull'acido prussico fu già provata da v. Pechmann e da lui riferita in questi termini « Cyanwasserstoff liefert Acetonitril, $HCN + CH_2N_2 = CH_3.CN + N_2$, was für die Nitrilformel der freien Blausäure spricht » ([3]).

Secondo tale risultato, cioè, in armonia con la formula nitrilica dell'acido libero, ci sembrò ovvio supporre che l'aceto-nitrile non dovesse costituire l'unico prodotto di questa reazione, giacchè una volta data per l'acido in parola la struttura cianica normale, dovrebbe altresì prendere origine l'osotriazolo di v. Pechmann secondo lo schema generale già discusso:



È facile arguire che la presenza di un atomo d'idrogeno suscettibile di eterificazione non può costituire, per sè stessa, una condizione sfavorevole per questa sintesi; infatti se tale atomo è

([1]) Troviamo opportuno per il momento di usare questa denominazione che non anticipa nulla sopra la struttura della sostanza.

([2]) Nota I.

([3]) Berichte, *28*, 857 (1895).

in realtà attaccato al carbonio, ciò che è postulato essenziale della reazione di sintesi, si prevede per l'eterificazione di esso una velocità tanto esigua da non doversi ritenere compromessa per questo solo fatto la condensazione del diazo-corpo con dell'acido ancora inalterato. Precedentemente uno di noi ha di proposito insistito sul significante sviluppo di energia che accompagna e caratterizza le nuove sintesi di derivati osotriazolici, epperò riteniamo che la supposizione ora fatta non possa sembrare ingiustificata.

Quanto all'aver poi ritenuto che l'acido prussico dovesse eterificarsi col diazo-metano soltanto con velocità estremamente piccola, aggiungiamo che ciò non è rimasto per noi soltanto una previsione teorica: l'esperienza ci dimostrò che così è di fatto: e così, per esempio, alla temperatura di pochi gradi sotto zero, l'eterificazione può ritenersi praticamente nulla. Presupponendosi allora per l'acido libero la struttura cianica normale, e tenendosi conto d'altronde che le reazioni sintetiche del cianogeno e dei suoi composti alogenati avvengono ancora vivacemente a temperature notevolmente inferiori a 0°, non era da attendersi un risultato negativo per la sintesi dell'osotriazolo.

Nondimeno i più svariati tentativi da noi fatti in questo senso furono sempre infruttuosi. Comunque avessimo modificato le condizioni della reazione, realizzando quelle che le esperienze con gli altri composti cianici e con lo stesso acido prussico ci suggerivano via via come le più favorevoli, in nessun caso ottenemmo un prodotto di condensazione. Noi abbiamo acquistato perciò la convinzione che il nostro insuccesso sia dovuto unicamente al fatto che l'acido prussico possiede una struttura diversa da quella normale presupposta, cioè la struttura iso-cianidrica $C = N.H$, ma non possiamo entrare in tale discussione senza fare alcune

Premesse.

Ciò che colpì innanzi tutto la nostra attenzione fu senza dubbio la straordinaria lentezza con cui l'acido prussico viene eterificato dal diazometano. Così in una prima esperienza, in cui si fece arrivare l'acido gassoso puro in una soluzione eterea di diazo-metano mantenuta a — 5°, non ci fu dato di osservare il benchè minimo sviluppo di azoto, malgrado la soluzione del diazo-composto fosse notevolmente concentrata (circa il 2 %). Svaporando anzi, da un tubo

a condensazione con rubinetti, il nostro acido liquido, piuttosto rapidamente, in modo da accumulare in breve tempo nella soluzione un eccesso d'acido, potemmo osservare nel liquido etereo delle strie più dense, provenienti dalla condensazione quasi totale dell'acido prussico, che si muovevano ondeggianti in seno al liquido giallo senza che questo subisse una decolorazione apprezzabile.

Uno sviluppo regolare, benchè sempre assai lento, di bollicine gassose s'iniziò solo quando raggiunta, nel modo ora indicato, una notevole concentrazione di acido prussico, si fece salire gradatamente la temperatura del liquido a pochi gradi sopra zero (0—5°).

Conviene notare però a questo proposito che in tale circostanza noi vedemmo, almeno dapprincipio, una condizione piuttosto favorevole al nostro intento. Com'è stato rilevato precedentemente, riuscì a v. Pechmann di ottenere il pirazolo condensando il diazometano con l'acetilene [1]; solo fu necessario tenere a contatto le due sostanze per un tempo abbastanza lungo (24 ore): esperienze precedenti dello stesso autore avevano avuto esito negativo [2] soltanto a causa di un contatto non sufficientemente prolungato. Ora se anche per condensare l'acido cianidrico si fosse richiesto un tempo altrettanto lungo, ciò che a dir vero non farebbe prevedere la sua posizione naturale fra l'acetilene discretamente attivo ed il cianogeno estremamente vivace,

$$\begin{array}{ccc} C-H & C-H & C-Cy \\ ||| & ||| & ||| \\ CH & N & N \end{array}$$

la possibilità di ridurre a bassa temperatura ad un minimo, durante questo tempo, la reazione di eterificazione, eliminava senz'altro il pericolo che l'acido potesse venir sottratto alla reazione sintetica, di addizione, trasformandosi anticipatamente in aceto-nitrile.

Nella estrema lentezza di eterificazione sopra citata si ha una buona riprova dell'asserzione di Nef, che cioè l'acido prussico sia (in confronto con i suoi sali e con le carbilammine) « un corpo assai pigro » [3] non di meno non potemmo non restare sorpresi di trovare a tal riguardo in v. Pechmann soltanto le laconiche parole sopra riferite, mentre la reazione in discorso, appunto per

(1) Berichte, *31*, 2950 (1898).
(2) Berichte, *28*, 860 (1895).
(3) Annalen der Chemie, *287*, 327-8 (1895).

la sua estrema lentezza, si discosta notevolmente da tutte le reazioni del diazo-metano con gli acidi anche deboli, e costituirebbe d'altronde un caso tutt'altro che frequente di alchilazione d'idrogeno metinico.

Ad ogni modo avendo lasciato lungo tempo in contatto le due sostanze, in soluzione eterea, prese solo in quantità equi-molecolari, potemmo osservare che il diazo-composto rimaneva affatto indifferente, mentre l'acido andava man mano polimerizzandosi. Infatti nel liquido da cui non si svolgono menomamente bollicine d'azoto si manifesta un colorito giallo-bruno, caratteristico dell'acido prussico in via di polimerizzazione, mentre la presenza dell'eccesso di diazo metano si può accertare con varî reattivi (jodio, acido acetico, acido piromeconico ecc.). Ad evitar ciò fummo indotti a ritornare alle condizioni primitive, ad introdurre cioè in reazione un forte eccesso di acido prussico, benchè in tal modo si verificasse in parte l'eterificazione dell'acido (anche operandosi a temperatura relativamente bassa, 0—5°).

È chiaro però che dopo il risultato negativo avuto nell'esperienza precedente con le quantità calcolate di sostanze, la nostra attenzione era ormai rivolta in modo precipuo, se non esclusivo, a ciò che prendeva origine dall'eterificazione. Giacchè, se dall'esperienza più volte citata di v. Pechmann risulta, è vero, la formazione di aceto-nitrile quale unico prodotto [1] di eterificazione, *il comportamento dell'acido prussico col diazo-metano mostra d'altronde una notevole divergenza dal quadro caratteristico delle reazioni sintetiche con i composti normali del cianogeno*, tanto da indurre a una veduta essenzialmente diversa circa la struttura dell'acido libero. Ovvio era allora assodare se l'etere formato nelle condizioni descritte fosse veramente l'aceto-nitrile, dappoichè nel dubbio fra due formule di strutture diverse $H-C\equiv N$ e $C=N.H$ in nessun'altra reazione si potrebbe infatti cercare un criterio più acconcio per decidere. E la ragione di ciò è stata discussa da uno di noi, in linea generale, a proposito di alcune esperienze sulla struttura dell'acido cianico libero [2].

(1) v. Pechmann non asserisce ciò esplicitamente, tuttavia non avrebbe potuto concludere per la formula cianica normale se non avesse ottenuto l'aceto-nitrile quale *unico* prodotto di eterificazione.

(2) Palazzo e Carapelle, Gazz. chim. ital., *37*, I, 184 (1907).

Aggiungiamo che avendo seguito sempre con particolare interesse le vedute manifestate fino al giorno d'oggi dai varii autori sulla struttura dell'acido prussico libero, noi avremmo inclinato per la formula iso-cianidrica di Nef, C = N.H, se non avessimo visto nell'esperienza cennata di v. Pechmann un serio argomento, forse l'unico argomento decisivo, per la formula nitrilica.

Una volta scossa però tale convinzione dal fatto che in nessun modo si riesce a conseguire la sintesi dell'osotriazolo, non era privo d'interesse approfondire l'esame di questa reazione, la quale sembra sia stata studiata dal citato autore solo superficialmente. Difatti, abbenchè per le considerazioni da noi svolte, la mancata sintesi faccia senz'altro prevedere l'eterificazione dell'acido non giá in aceto-nitrile, come avrebbe trovato v. Pechmann, ma soltanto in metil-carbilammina, non fu senza grande sorpresa, data l'autorità dello scienziato, che constatammo l'isonitrile nel nostro prodotto d'eterificazione. Tanto meno sarà possibile al lettore rendersi conto dell'esperienza di v. Pechmann, quando diremo che nel prodotto della reazione fra l'acido prussico e diazo-metano è contenuto pure l'aceto-nitrile, tuttavia l'isolamento di questa sostanza, anche in istato mediocre di purezza, è un tal compito che richiama esso stesso l'attenzione dello sperimentatore sulla carbilammina: si è obbligati infatti ad un frazionamento così rigoroso del prodotto grezzo che la presenza dell'isonitrile non può in alcun modo restare inosservata. Ci basterebbe solo citare, astraendo pel momento anche dal punto di ebollizione e dal comportamento chimico delle singole frazioni isolate dal prodotto grezzo, la spiacevole azione fisiologica a cui andò incontro durante le nostre esperienze quasi tutto il personale del laboratorio ([1]).

Nè mancammo di variare in più modi le condizioni d'esperienza con l'intento di realizzare *per tentativi* quelle in cui v. Pechmann avrebbe ottenuto soltanto l'aceto-nitrile, ma dovemmo convincerci che *la carbilammina è un prodotto costante, e, dal punto di vista quantitativo, un prodotto non secondario della reazione.*

([1]) È noto infatti già da Gautier, che bastano piccolissime quantità di carbilammina — quelle che vengono naturalmente inalate nel loro maneggio — a produrre sul nostro organismo fastidiosi sintomi di disgusto e di malessere. Vi sarebbe inoltre, a quanto pare, una idiosincrasia per individui diversi.

Descrizione delle esperienze.

Le nostre esperienze di eterificazione possono classificarsi in tre differenti tipi: 1° reazione fra le sostanze allo stato di gas; 2° reazione in soluzione eterea; 3° reazione fra il diazo-metano gassoso e l'acido cianidrico liquido, anidro.

1° Alla prima di queste diverse condizioni sperimentali fummo indotti dall'odore di carbilammina avvertito in quelle esperienze che, praticate a temperatura molto bassa (—5°—0°), avrebbero dovuto, secondo il nostro primitivo disegno, condurci senz'altro all'oso-triazolo. In tali esperienze in cui, come si disse, si faceva arrivare da un tubo di condensazione a 2 rubinetti una regolare corrente di gas cianidrico secco in una soluzione eterea concentrata di diazo-metano, non fu mai osservabile quello sviluppo di bollicine gassose che è caratteristico delle eterificazioni col diazometano. Purtuttavia, all'estremità del tubo a cloruro di calcio, col quale si protegge la soluzione del reattivo dall'umidità atmosferica, si percepiva in modo non dubbio l'odore ributtante della carbilammina. Evidentemente questa prendeva origine dalla reazione fra le sostanze allo stato di gas; difatti nella boccia di Drechsel con la soluzione eterea di diazo-metano, era sparita ormai al disopra del liquido quell'atmosfera di vapori gialli che sempre si solleva dalle soluzioni eteree molto concentrate di diazo-metano, e che anche in tal caso si era osservata nettamente prima che si lasciasse adito al gaz cianidrico.

Ci fu facile del resto procurarcene una riconferma riproducendo l'esperienza in una forma ancora più semplice. Una bevuta contenente una soluzione eterea molto concentrata di diazo-metano, si vuotava rapidamente del liquido in modo che vi rimanesse solo un'atmosfera gialla costituita in massima parte da vapori di diazometano, indi s'introduceva qualche *frazione di goccia* di acido prussico anidro e si tappava per qualche istante; il color giallo dei gas spariva completamente, mentre era nettamente percettibile, anche appressandosi al naso soltanto il turacciolo, l'odore ributtante della metil-carbilammina.

2° Lo stesso odore si avverte poi nel modo più evidente allorchè l'*eterificazione dell'acido prussico* col diazo-metano si esegue nel modo consueto, cioè in *soluzione eterea*, ed anzi nella distillazione

del solvente, e più ancora in quella del prodotto grezzo, tale odore è così penetrante da rendere il lavoro molto penoso. Ciònondimeno fu necessario insistere in un rigoroso frazionamento, non tanto per ottenere la carbilammina pura, quanto per assodare se nel prodotto di eterificazione fosse contenuto altresì l'acetonitrile.

Per poter sottoporre al frazionamento una quantità non troppo piccola di prodotto grezzo noi impiegammo 300 cmc. circa di soluzione eterea di diazo-metano al 2 $^0/_0$. La reazione si eseguì in due riprese: dapprima si aggiunse alla soluzione del diazo-idrocarburo la quantità equivalente di acido prussico ([1]) e si lasciò in contatto per 24 ore alla temperatura ambiente di 15-20°; trascorso questo tempo senza che il liquido si fosse menomamente decolorato, si aggiunsero ad esso parecchi grammi (circa dieci) di acido prussico, fino a indurre un regolare sviluppo di gas, e si lasciò in riposo ancora un giorno; infine il liquido, che aveva assunto dopo questo tempo un colorito giallo-bruno, si sottopose alla distillazione frazionata. In tal modo si ottennero dapprima numerose porzioni a punto di ebollizione diverso, compreso fra 45 e 79°; da queste, ripetendosi ancora varie volte il frazionamento sistematico, riuscimmo ad isolare infine una porzione 59-62°, che ridistillata passò interamente fra 59 e 60°, ed una seconda che, raccolta fra 75° e 78°, passò, ridistillata, a 78-79°. Le altre frazioni si erano accumulate man mano in un liquido bollente fra 65 e 75°, da cui non ci fu possibile isolare altre porzioni, giacchè per l'alterazione graduale del suo punto di ebollizione, il volume di liquido era ormai relativamente esiguo per prestarsi al frazionamento. Al disopra di 79° non ci fu dato d'isolare una sola goccia di liquido giacchè tutto quanto il prodotto era già distillato; resta perciò completamente esclusa sin da ora la presenza dell'oso-triazolo, il quale, nella distillazione del prodotto a bagno maria, avrebbe dovuto rimaner liquido (p. f. 22°,5; p. eb. 203°,6 a 715 mm.) nel palloncino. Questo invece, a distillazione completa, su bagno-maria, non conteneva più che un leggero deposito bruno, amorfo, infusibile, evidentemente di sostanza azulmica.

([1]) L'acido prussico da noi adoperato per questa esperienza era stato ottenuto e disseccato secondo le indicazioini di Nef (Ann. d. Ch., *287*, 326-7) e nella distillazione sopra anidride fosforica passava completamente a 25° (colonna completamente immersa nel vapore).

Quanto al rapporto in peso fra le due porzioni 59-60° e 78-79° è degno di nota che esse all'incirca si equivalgono, talchè si sarebbe in lotti sulle prime a supporre che l'acido prussico nell'eterificazione col diazo-metano fornisca quantità uguali di metil-carbilammina e di aceto-nitrile. Tuttavia, mentre per la prima porzione la natura di metil-carbilammina risulta in modo certo dal suo punto preciso di ebollizione, riguardo alla seconda non si può *a priori* ritenere che sia costituita da aceto-nitrile. Infatti il suo punto d'ebollizione non è ancora quello dell'aceto nitrile (80°, 6) e coincide invece col punto di ebollizione di una sostanza, l'alcool etilico, la cui presenza è costante nelle soluzioni eteree di diazometano [1]. Ora si comprenderà subito che in un frazionamento tanto rigoroso, quanto quello da noi applicato al liquido di reazione, l'alcool si lascia benissimo separare dall'etere e può costituire perciò una frazione bollente a 78°-79°.

Per la stessa ragione anche la porzione di mezzo, bollente fra 65° e 75°, avrebbe potuto risultare unicamente di carbilammina e di alcool. Abbiamo dovuto sottoporre dunque le porzioni 65-75° e 78-79° ad un trattamento speciale diretto ad assodare la presenza dell'aceto-nitrile e dell'alcool etilico.

Innanzi tutto, 5 o 6 goccie della frazione 78-79° furono distillate sopra acido solforico diluito e bicromato potassico, raccogliendosi le prime porzioni in poca acqua fredda; il liquido del collettore trattato allora secondo Rimini [2], con nitroprussiato sodico diluito e piperidina, diede la colorazione azzurra caratteristica per la presenza di aldeide etilica. Dopo questo saggio — confortato altresì dall'abbondante precipitato di jodoformio ottenuto dallo stesso liquido nella ricerca dell'alcool secondo Lieben — abbiamo voluto ancora esaminare se il liquido non fosse per avventura costituito da puro alcool, epperò trattammo alcuni decigrammi di sostanza con acido jodidrico secon lo Zeisel; da questa determinazione risultò che il nostro liquido bollente a 78-79° conteneva solo il 38 % di alcool etilico; destinammo quindi la rimanente porzione di liquido 78-79° (mezzo grammo circa) alla ricerca dell'aceto nitrile. A tal uopo essa venne riscaldata per 2 ore a 150° in tubo chiuso

(1) Esso proviene dalla saponificazione dell'etil-carbonato potassico formato al primo reagire della potassa sul nitroso-metil-carbammato di etile.
(2) Annali di Farmacoterapia e Chimica., 1898, 249 51.

con acido solforico al 50 % per accertare la presenza dell'acido acetico distillammo allora per una metà circa del suo volume il liquido solforico e dal distillato, di reazione acida spiccata, preparammo poi il sale potassico, evaporandolo su bagno-maria dopo averlo neutralizzato (da una burretta) con una soluzione alcalina concentrata (KOH $^{N}/_{5}$). Il residuo di svaporamento diede tutte le reazioni degli acetati (reazione cromatica col cloruro ferrico, reazione del cacodile, reazione dell'etere acetico, sale di argento caratteristico) per cui nella porzione 78-79° era difatti contenuto pure l'aceto-nitrile.

Alla stessa conclusione non possiamo venire invece per ciò che riguarda la porzione di mezzo dal p. eb. 65-75°; infatti questa porzione sottoposta al trattamento sotto indicato non mostrò di contenere il nitrile, mentre potemmo rintracciarvi quantità non indifferenti di carbilammina e di alcool.

Per questa ricerca, alla porzione 65-75° (circa due grammi) posta in un piccolissimo palloncino a distillazione frazionata, aggiungemmo in parecchie riprese un forte eccesso di acido ossalico (anidro) con l'intento di ricavarne così, affatto scevro da carbilamina, il nitrile eventualmente contenutovi. Infatti è noto che l'acido ossalico reagisce anche a freddo sulle carbilammine, idratandole a sue spese in formammidi sostituite ([1])

$$\mathrm{R.N{\equiv}C} + \begin{array}{c}\mathrm{H.O.OC}\\ |\\ \mathrm{HO-OC}\end{array} = \left(\mathrm{R.N{\equiv}C}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{H}\\ \diagdown \mathrm{OH}\end{array}\right)\mathrm{R.NH}-\mathrm{C}\begin{array}{l}\diagup \mathrm{H}\\ \diagdown \mathrm{O}\end{array} + \begin{array}{c}\mathrm{CO_2}\\ \cdot\\ \mathrm{CO}\end{array}$$

mentre lascia i nitrili del tutto inalterati. Epperò cessata l'effervescenza che in questa reazione è caratteristica per la presenza di carbilammina ([2]) noi riscaldammo il contenuto del palloncino a bagno-maria bollente, ma in queste condizioni non ci fu dato di raccogliere una goccia sola di liquido.

Questo risultato è subito chiarito quando si consideri il prodotto bollente a 65-75° come un miscuglio (probabilmente a parti uguali) di carbilammina e di alcool etilico; infatti l'isonitrile viene

([1]) H. Guillemard, Boll. Soc. chim., *37*, I, 198 (1907).

([2]) Noi potemmo altresì verificare che il gas svolto in tale reazione risultava da ossido di carbonio e da anidride carbonica, facendogli attraversare, successivamente, due soluzioni, una di acqua di barite, l'altra di cloruro ramoso, contenute in tubicini molto piccoli.

trasformato dall'acido ossalico in metil-formammide col p. eb. molto superiore a 100°, ed anche l'alcool rimane fissato dall'acido ossalico, trasformato cioè in ossalato etilico con p. eb. molto elevato. Non tralasciammo del resto di ricercare l'ossietile nel contenuto del palloncino, ed anzi, avendo eseguito la ricerca saponificandone una parte con potassa ed un'altra con acido jodidrico, potemmo in entrambi i casi rintracciarlo in quantitá veramente notevole.

Avendo riguardo ora al fatto già menzionato che la porzione 78-79° contiene il 38 °/₀ di alcool e dato il suo odore, non è per altro interamente scevra di carbilammina, mentre la porzione più rilevante 65-75°, esente di nitrile, contiene ancora una percentuale notevole di carbilammina, non può non apparire sempre più enigmatica l'esperienza di v. Pechmann nella quale si sarebbe ottenuto soltanto aceto-nitrile. Infatti si potrà dal sin quì detto facilmente rilevare:

1° che l'aceto-nitrile rappresenta solo un prodotto secondario della reazione; 2° che esso è inevitabilmente accompagnato da carbilammina e da alcool; 3° che l'isolamento del miscuglio a p. eb. 78-79° e contenente tutto il nitrile formatosi, è subordinato ad un frazionamento dei più rigorosi, talchè, anche mirandosi unicamente a ricavare il nitrile dalle porzioni bollenti a più bassa temperatura, l'elaborazione di queste non può lasciare inosservata la simultanea presenza di metil-carbilammina.

3° Ad onta di ciò abbiamo ancora variato le condizioni di esperienza con l'intento di realizzarne *per tentativi* qualcuna eventualmente favorevole alla formazione di puro aceto-nitrile, convinti però che tali condizioni non sarebbero state ad ogni modo identiche a quelle tenute da v. Pechmann. Infatti, dalla semplicità con cui questo autore riferisce la sua esperienza non è affatto da arguire che le condizioni di essa siano state diverse dalle solite reazioni d'eterificazione col diazo-metano. Epperò se anche potranno esistere delle condizioni nelle quali dall'eterificazione dell'acido prussico con diazometano si ricavi unicamente aceto-nitrile, esse sono certamente da ricercarsi fuori dei modi consueti di operare. Ora precedentemente abbiamo detto che anche nella reazione fra le due sostanze allo stato di gas un prodotto immediato e costante è la metil-carbilammina. Non ci restava quindi, nell'intento cennato, che sperimentare *l'azione del diazo-metano gassoso sul puro acido prussico liquido.*

Avuto riguardo all'influenza che hanno talora i solventi sui fenomeni di desmotropia, la nuova condizione sperimentale da noi immaginata doveva più che altro sembrare adatta alla genesi di un solo prodotto di eterificazione. Infatti l'acido prussico, adoperato in ragguardevole eccesso, avrebbe potuto servire, del pari che l'etere, a mitigare la reazione, fungendo quasi da solvente della parte attiva, senza offrire d'altronde il pericolo di una trasposizione di legami che è temibile in certi casi dai solventi ordinari. Oltre a ciò esso sarebbe stato anche per il prodotto di reazione un solvente assai comodo, potendosi alla fine eliminare facilmente a bassa temperatura. Finalmente anche la sintesi dell'osotriazolo avrebbe potuto essere singolarmente agevolata dal nuovo modo di operare.

La disposizione da noi adottata per la ricerca in parola fu la seguente: il diazo-metano gassoso [1] veniva svolto da 3 cmc. di nitroso-metil-uretano alla volta ed attraversava anzitutto un lungo refrigerante ascendente destinato a condensare i vapori di alcool e di nitroso-uretano, poscia un tubo a cloruro di calcio, anch'esso destinato ad impedire il passaggio dell'alcool; infine entrava in un collettore con l'acido prussico da un tubo di efflusso che sfiorava appena la superficie del liquido. Il collettore era connesso altresì con un corto refrigerante ascendente, sormontato da un tubo a cloruro di calcio, e durante il passaggio del gas veniva mantenuto a bassa temperatura (-10° a -5°).

In tal modo facemmo arrivare sull'acido prussico *anidro* (40 cmc.) il diazo-idrocarburo svolto in 6 operazioni distinte da 18 cmc. di nitroso-metil-uretano ed osservammo, già sul principio dell'operazione, che la superficie dell'acido mostrava qua e là dei

[1] Il diazo-metano gassoso fu preparato per la prima volta da v. Pechmann (Berichte, *28*, 857) il quale potè anche condensarlo (mediante neve e cloruro di calcio) in goccioline di color giallo scuro, bollenti verso 0°. In luogo di etere assoluto l'autore fece uso di glicerina anidra e ne scacciò il gas con una corrente d'idrogeno. Noi seguimmo tale indicazione, utilizzando per spostare il gas ora dall'idrogeno (secco) tolto da un apparecchio di Kipp, ora dall'aria (secca e priva di CO_2) aspirata dall'ambiente con una pompa. Nell'un caso e nell'altro avemmo tuttavia da deplorare sinistri incidenti: infatti, sopra dieci preparazioni in cui si partiva soltanto da 3 o 4 cmc. di nitroso-uretano alla volta, quattro, per motivi che ci restano ancora ignoti, diedero luogo a formidabili esplosioni da cui fu puro caso se uscimmo illesi.

piccoli grumi brunastri di sostanza azulmica, il liquido stesso si colorava man mano in giallo sempre più intenso ed alla fine in brunastro. Mentre nell'eterificazione dell'acido prussico sciolto in etere la formazione di sostanze azulmiche ha luogo in proporzioni ben piccole, nel caso ora descritto essa avviene invece in misura rilevantissima, abbenchè la reazione fra le due sostanze, alla bassa temperatura sopra indicata, non dimostri, per il lievissimo sviluppo di azoto, di essere energica, ma anzi relativamente blanda. È probabile che la durata dell'esperienza ([1]) e la presenza inevitabile di altre sostanze abbiano avuto pure un'influenza sulla polimerizzazione dell'acido; ad ogni modo è certo che se questa non si compie esclusivamente a spese dell'acido prussico, ma riguarda altresì il prodotto di reazione col diazo-metano, tale prodotto non può concorrervi che in misura piuttosto lieve, ottenendosene infatti una discreta quantità dopo completa eliminazione del solvente.

Ma ciò che importa sopratutto di notare, si è che anche nella condizione sperimentale testè descritta, che parrebbe singolarmente propizia alla formazione di un solo etere, e forse anche favorevole alla sintesi dell'osotriazolo, *non si forma traccia di composto triazolico, mentre prendono origine,* come nel caso dell'eterificazione in soluzione eterea, *tanto la carbilammina quanto il nitrile.*

Anche l'esclusione di alcool etilico nel prodotto di reazione non è, come noi credevamo, del tutto raggiunta, ed anzi ciò accrebbe, come nelle esperienze precedenti, la difficoltà che già offre per conto proprio il frazionamento di un miscuglio di metil-carbilammina e di aceto-nitrile. Avendo eliminato infatti dal liquido di reazione (previamente filtrato) l'eccesso di acido prussico, e sottoposto alla distillazione il residuo così ottenuto (brunastro per sostanze azulmiche) non ci fu dato d'isolare — anche a causa della scarsa quantità di prodotto — che porzioni bollenti solo entro limiti piuttosto estesi, 55-62°, 62-70° 70-79°.

Ad ogni modo potemmo identificare nelle prime due porzioni di distillazione l'isonitrile mediante l'acido ossalico anidro e nella terza porzione tanto l'alcool etilico quanto il nitrile acetico operando come sopra fu detto a proposito dell'eterificazione in soluzione eterea.

([1]) Circa 10 ore, anche a causa delle malaugurate esplosioni di cui sopra.

A proposito della struttura dell'acido prussico noi abbiamo precedentemente asserito che ben si potrebbe adottare la formula iso-cianidrica di Nef, C = N . H, se l'esperienza di eterificazione più volte citata, di v. Pechmann, non costituisse invece un argomento decisivo per la struttura nitrilica. Quale interpretazione dovremmo dare allora alle esperienze sopra descritte, nelle quali prendono origine tanto la metil-carbilammina, quanto l'aceto-nitrile?

Sin dalle prime pagine di questa Nota abbiamo manifestato anticipatamente la convinzione che i risultati inattesi della nostra ricerca debbono riferirsi ad una struttura dell'acido prussico che non può essere la normale, e le ragioni di questo convincimento, per quanto accennate di sfuggita, non han potuto restare inosservate. Tuttavia la costante presenza dell'aceto-nitrile nel prodotto di reazione ci obbliga a giustificare più da vicino la nostra conclusione, tanto più che i fautori dell'ipotesi della tautomeria potrebbero scorgere nei nostri risultati un solido fondamento alle loro vedute.

Ma prima di iniziare questa discussione, ed anzi coll'intento di facilitarla, non ci sembra inopportuno delineare con un rapido esame critico lo stato attuale della questione sulla struttura dell'acido prussico; difatti, benchè le nostre esperienze su tale acido siano state intraprese da un punto di vista che non era quello d'indagarne la struttura, pur nondimeno si collegano a tale quistione assai intimamente e vi portano un contributo che potrà meglio valutarsi allorchè si conosca esattamente fino a qual punto la questione stessa può dirsi risoluta. Forse qualcuno si meraviglierà di sentire che ancora oggi si discute della struttura dell'acido prussico, senonchè la sorpresa può dipendere in tal caso solo dal fatto che alla struttura di questa sostanza si riannodano importanti concetti teoretici e metodi di ricerca speciali (bivalenza del carbonio teoria delle addizioni, salificazione dei pseudo-acidi, tautomeria, metodi fisico-chimici di ricerca); allora si comprende subito come i fautori di tali concetti e di tali metodi, preoccupati più che altro di vederne allargate le basi sperimentali, si sorprendano di non trovare adottate senz'altro la struttura (o le strutture) che è più consona con le proprie vedute.

Non è difficile perciò, dando uno sguardo critico alla letteratura, mettere in evidenza il disaccordo veramente notevole che si trova a questo riguardo negli autori.

Sguardo critico alla letteratura.

Gautier che per il primo ottenne l'acido prussico anidro in tale stato di purezza da essere conservabile, ed a cui dobbiamo uno studio assai accurato delle sue proprietà fisiche, adottò 38 anni or sono la formula nitrilica H—C≡N e considerò l'acido in parola come il capolista della serie dei nitrili ([1]). Ciò non gli impedì per altro di riguardare i cianuri come sali dell'acido isocianidrico non conosciuto. In seguito non sono mancati, come osserva R. Kieseritzky ([2]), dei dati di fatto che contraddicono la struttura di formonitrile lasciando supporre l'unione dell'idrogeno all'azoto, ed anzi, secondo questo autore, le proprietà dell'idrogeno immidico nell'acido prussico *saltano agli occhi senz'altro.*

Osserviamo però a questo riguardo che in favore della forma isocianica, ancora prima delle proprietà immidiche dell'idrogeno, va preso in considerazione un altro fatto più interessante, che risulta in modo netto e tanto originale dai lavori di Nef ([3]), la bivalenza dell'atomo di carbonio. Nef non ha fornito solo una dimostrazione ineccepibile della forma isocianica dei prussiati Me.N=C, ma studiando l'acido prussico stesso sotto punti di vista analoghi, egli ottenne un'intera serie di risultati che « si possono spiegare *solo* con la formula iso-cianidrica ».

Non per ciò la struttura di formo-nitrile perdette i suoi fautori, che anzi nelle nostre scuole essa viene generalmente adottata, e di questa tendenza, diremo così conservatrice, possiamo vedere oggi un chiaro interprete in Wade ([4]).

Sorprendente è però la diversità del concetto che si formano i vari autori del debolissimo grado di acidità posseduto dall'acido prussico in confronto con un acido che abbia la struttura da loro scartata; in fondo questo debolissimo grado di acidità viene, da parti diverse, messo in buon rapporto ora con l'una ed ora con l'altra delle due formule.

Così Ostwald ([5]), dati i valori estremamente bassi avuti per

([1]) Ann. chim. et phys. (4) *17*, 112-152 (1869).
([2]) Zeitschrift f. phys. Ch., *28* 385 (1899).
([3]) Annalen der Chemie, *287*, 265 (1895).
([4]) Journ. of the Chem. Soc., *81*, 1596 (1902).
([5]) Lehrbuch der allgem. Ch. 1887, 849

la conduttività elettrica, rimase indeciso fra le due strutture, pur avendo ritenuto in base ad essi che la costituzione di immide dovesse apparire più evidente che non quella di « azoto-metano » H—C≡N. Difatti, in quest'ultimo caso, non si comprenderebbe come l'acidità dell'idrogeno solforato H—S—H possa venire esaltata al notevole valore che si osserva sull'acido tio-cianico H S-CN se l'influenza acidificante del gruppo —CN fosse tanto piccola; epperò la notevolissima differenza fra le costanti d'affinità dei due acidi, prussico e tio-cianico, sarebbe piuttosto da mettersi in rapporto con una struttura isocianidrica del primo, C=N.H.

D'altra parte Wade asserisce di recente che la dimostrazione (d'indole fisica) più importante in favore della struttura nitrilica dell'acido prussico sia precisamente quella ora cennata, da cui tuttavia Ostwald aveva dedotto che questo « non può contenere il radicale cianogeno normale fortemente negativo » (1).

Secondo questo autore la notevole differenza rilevata da Ostwald non dipenderebbe infatti dall'assenza del gruppo CN nell'acido prussico, ma invece dalla natura del radicale a cui esso è unito nell'acido tio-cianico, ed osserva però a questo proposito che il radicale tricloro-metile è infatti molto più negativo del ciano-gruppo e tuttavia, mentre introdotto nell'acido formico accresce enormemente l'acidità di questo (K per l'ac. formico = 0,0214, K per l'ac. tricloro acetico = 120), non genera punto un acido allorchè si unisce ad un atomo d'idrogeno.

Ora l'argomento è a parer nostro ritorcibile: esso può valere solo nel caso in cui si consideri l'unione di uno stesso radicale con atomi o gruppi atomici diversi e indica allora che la presenza di un dato radicale nelle diverse molecole (per esempio il CN nell'HCN e nell'HS.CN) influenza in modo diverso l'acidità di essa, secondo la natura degli altri atomi o gruppi atomici con cui viene ad unirsi. Ma se conveniamo nella premessa, ovvia del resto, che il radicale tricloro-metile è molto più negativo del ciano-gruppo, si dovrebbe a nostro avviso venire piuttosto alla

(1) Con queste parole l'autore travisa un poco la conclusione di Ostwald il quale si era espresso solo in questi termini: « Seine Konstitution ist zur « Zeit noch zweifelhaft; nach den vorliegenden Ergebnissen scheint mir die « Auffassung dieses Körpers als Kohlenstoffimid, CNH, näherliegend zu sein, « als die als Stickstoffmethan, HCN, doch steht eine Entscheidung noch aus »

conseguenza opposta e cioè: tanto meno può generarsi un acido dall'unione del ciano-gruppo con l'idrogeno, se già il tricloro-metile, molto più negativo, fornisce in tal caso un composto neutro!

Non è più soddisfacente poi l'accordo fra i vari autori circa l'importanza da attribuirsi a talune altre costanti fisiche, valori che vengono utilizzati indifferentemente dai fautori della forma iso-cianica e dai sostenitori della forma normale con ragionamenti non sempre rigorosi. Così Brühl (1) in base alle sue ricerche spettrometriche aveva concluso che l'acido è di struttura normale, avendo trovato infatti che il valore della rifrazione molecolare coincide con quello di un nitrile, mentre è molto più basso di quello che si calcola per un iso-cianuro della stessa composizione.

Alcuni anni dopo R Kieseritzky (2), avendo eseguito delle misure di forza elettromotrice, avendo determinato cioè la tensione dei joni di mercurio in una soluzione (titolata) di cianuro mercurico, è venuto alla conclusione che si tratti indiscutibilmente di un derivato immidico e conforta questa conclusione col fatto che l'acido prussico acquoso, nonostante sia un acido debole, scioglie assai rapidamente, e con un notevole sviluppo di calore, l'ossido giallo di mercurio. Sorprendente è però che mentre l'autore inneggia quasi ai metodi fisici per determinare la costituzione di alcuni composti, li getta d'altronde in un certo discredito, mostrandoci, senza volerlo, con quanta facilità gli stessi valori di alcune costanti fisiche potrebbero servire, se non utilizzati con prudenza, a confortare strutture fondamentalmente diverse, seppure non a sconvolgere talune delle nostre conoscenze meglio fondate. Infatti discutendo la conclusione sopra riferita di Brühl, egli osserva che qualora l'acido prussico sia veramente il capolista della serie nitrilica, quella conclusione è valida solo nel caso che ai nitrili spetti in realtà la struttura $R - C \equiv N$, chè « viceversa si può partire « dall'acido prussico, e poichè il suo comportamento col mercurio « mostra che si ha da fare con un composto immidico, se ne può « concludere che i nitrili non posseggono questa formula (normale), « ma, a somiglianza degli iso-nitrili, hanno essi pure l'alchile legato all'azoto ».

(1) Zeitschr. f. phys. Ch., *16*, 512 (1895).
(2) Loc. cit.

Nei risultati dell'indagine fisico-chimica noi non troviamo dunque minore incertezza di quella che possono offrire i metodi puramente chimici, nè del resto il caso che ci occupa, dell'acido prussico, rimane isolato ([1]), ma, come sopra fu osservato, è appunto ciò che permette ai vari autori la interpretazione più consona alle proprie vedute, mentre non dovrebbero sembrare fuori luogo delle riserve. Così Wade, a cui è sfuggito forse il lavoro citato di Kieseritzky, accetta invece senz'altro le conclusioni di Brühl ed anzi, restando nel campo delle costanti fisiche dell'acido prussico, i cui valori dimostrano secondo lui, in modo decisivo, la struttura normale, fa rilevare che anche la costante dielettrica dell'acido, determinata da Schlundt, è tanto elevata quanto si aspetterebbe dai valori che essa assume nei primi termini della serie nitrilica, e che è similmente molto elevato il potere jonizzante dell'acido per il joduro di potassio.

Finalmente noi potremmo osservare a Kieseritzky, in nome di Wade, che i risultati delle misure elettrometriche eseguite sul cianuro di mercurio hanno un valore indiscutibile per ciò che riguarda la costituzione di questo sale, ma non si possono, senza un certo arbitrio, estendere anche all'acido libero, dappoichè la forma iso-cianidrica dei cianuri non implica necessariamente una struttura analoga dell'acido prussico.

Ma potremmo d'altronde contrapporre alle costanti fisiche utilizzate da Wade, i risultati avuti recentemente da P. Lemoult ([2]) nello studio termico delle carbilammine, da cui risulterebbe senza altro per l'acido prussico la struttura isocianidrica; e se ciò non facciamo è perchè dubitiamo noi stessi dell'importanza che si può concedere ai valori delle costanti fisiche allorchè si tratta di primi termini di serie omologhe. Non possiamo tacere cioè, a questo riguardo, i nostri dubbî sull'attendibilità dei valori che ven-

([1]) Così ad es. Kieseritzy (Zeitschr. f. phys. Ch. *28*, 422) avendo determinato la tensione dei joni di mercurio nelle soluzioni di nitrito mercurico, viene alla conclusione che il metallo è attaccato all'azoto O_2N — hg; H. Ley e H. Kissel (Berichte, *32*, 1357) avendo determinato d'altra parte la conduttività elettrica dello stesso sale, vengono invece alla conclusione perfettamente opposta che devesi escludere un legame fra il mercurio e l'azoto e dichiarano di non poter essere d'accordo con Kieseritzky.

([2]) Comp. rend. *143*, 903 (1906).

gono calcolati per le costanti fisiche degli acidi cianidrico H—C≡N e isocianidrico C = N.H da quelle dei nitrili e delle carbilammine. È vero che i composti H — C ≡ N e C = N.H non differiscono dai cosidetti omologhi $H.CH_2.C \equiv N$ e $C = N.CH_2.H$ se non per quello stesso gruppo CH_2 per cui l'aceto nitrile e la carbilammina differiscono dal propio-nitrile $H.CH_2.CH_2.C \equiv N$ e dall'etil-carbilammina $C = N.CH_2.CH_2.H$; tuttavia, allorchè si retrocede dall'aceto-nitrile al formo-nitrile, e dalla metil-carbilammina all'acido iso-cianidrico, una condizione di legami essenzialmente diversa viene a realizzarsi: nel formo-nitrile manca infatti quella *catena di atomi di carbonio* che è contenuta nei suoi omologhi a partire dallo stesso aceto-nitrile, e così pure manca nell'acido iso-cianidrico C = N.H quel *legame (semplice) fra azoto e carbonio* che pur sussiste nel passaggio dalla carbilammina etilica a quella metilica, con un CH_2 di meno. L'esperienza stessa giustifica peraltro i dubbî da noi espressi inquantochè è un fatto d'indole generale che *primi termini di serie omologa mostrano notevoli divergenze dalla legge delle differenze costanti*. Anche Kieseritzky, riferendosi ai risultati di Eykman (1), fa un'osservazione analoga a proposito della costante spettrometrica dell'acido prussico, e da questo punto di vista la sua critica alla conclusione di Brühl è certamente più felice che altrove dappoichè per le considerazioni ora svolte è chiaro che la divergenza del valore avuto da Brühl da quello che si calcola teoricamente per un acido iso-cianidrico potrebbe attribuirsi soltanto al fatto che quest'ultimo valore è stato calcolato con un certo arbitrio.

Per una ragione quasi analoga si potrebbe forse attaccare nel concetto basilare anche il metodo col quale Wade ha creduto di risolvere il quesito della struttura dell'acido libero e che si fonda in buona parte sul confronto delle reazioni dell'acido prussico con quelle dei suoi alchil-derivati. A questo riguardo l'autore ripone la prova più decisiva contro la costituzione iso-cianica nel comportamento dell'acido col cianuro d'argento, rilevando che esso a differenza delle carbilammine, non scioglie affatto questo sale ed in ciò somiglia perfettamente ai nitrili che sono sprovvisti di questa attitudine. L'autore fa rilevare inoltre che « la stabilità dell'acido « prussico rispetto all'ipoclorito d'etile ed al cloro, a — 15°, è in

(1) Rec. trav. chim., *12*, 157, 268.

« aperto contrasto con l'attività che mostra l'etilcarbilammina con « gli stessi agenti alla stessa temperatura ».

Si può infatti osservare che le reazioni testè cennate, caratteristiche degli iso-nitrili, sono da attribuirsi al potere di addizione *eccezionalmente esaltato* del loro atomo di carbonio bivalente; quindi il solo fatto che esse mancano nell'acido prussico non può autorizzare ad escludere in esso la presenza di tale atomo. Se vi sono poi d'altronde, ed in buon numero, altre reazioni nelle quali l'atomo di carbonio dell'acido prussico libero manifesta la sua bivalenza, come appunto Nef ha dimostrato (¹), le esperienze negative invocate da Wade in favore della formula nitrilica, non costituiscono più una obbiezione alla formula iso-cianica, chè anzi tutta la chimica dell'acido prussico messa in rapporto con quella degli iso-nitrili, riconferma allora quel dato di fatto che Nef trovò d'indole generalissima nelle sue geniali ricerche sul carbonio bivalente, e cioè che « un composto non saturo (con carbonio bivalente) « forma tanto più facilmente dei prodotti di addizione, quanto più « è positiva la molecola » (²).

Dal rapido esame critico che precede noi veniamo dunque alla conclusione che la formula iso-cianidrica dell'acido prussico può riuscire incolume dalle numerose obiezioni che le furon mosse da recente, astrazion fatta solo dal risultato riferito da v. Pechmann e che Wade non manca peraltro d'invocare in favore della formula nitrilica. Ma non perciò, come già si disse, i chimici cessano di prediligere o di ritenere dimostrata l'una formula piuttosto che l'altra; e così, mentre i fautori dell'ipotesi della tautomeria s'interessano appena alla quistione, oppure, scorgendovi un caso speciale, ritengono vani i tentativi diretti a risolverla in un solo senso, – coloro che negano come un'assurdità il fenomeno tautomerico si pronunziano recisamente per l'una o per l'altra, giudicando di poca importanza o tacendo affatto le ragioni avversarie. Così Brühl in base a una semplice determinazione spettrometrica vorrebbe a togliere ogni valore al considerevole contributo spe-

(¹) Citiamo ad es. i risultati avuti da questo autore nell'azione dell'acido cloridrico sull'acido prussico ed alcool (in soluzione eterea), nonchè il comportamento dell'acido prussico con le aldeidi e coi chetoni: Ann. d. Ch., *287*, 331, 350.

(²) Ann. d. Ch. *270*, 262 (1892); *287*, 272 (1895).

rimentale apportato da Nef in favore della forma iso-cianidrica, senza entrare a discutere il merito di esso: d'altra parte tanto Nef che Kieseritsky tacciono dell'esperienza di v. Pechmann e Wade infine tace anche lui dell'esperienza di Kieseritzky.

Cenno sulla tautomeria ammessa nell'acido prussico.

Il fatto che nelle nostre esperienze si ricava pure aceto-nitrile non rimette la quistione negli stessi termini in cui essa sorgeva dalla letteratura quando si riteneva esatto il risultato di v. Pechmann; giacchè nelle nostre esperienze noi abbiamo avuto costantemente accanto all'acetonitrile, ed in quantità preponderante, la metil-carbilammina. Si potrebbe essere indotti perciò a scorgere in questo fatto una buona dimostrazione dei fenomeni di tautomeria, anzi esso potrebbe costituire a prima vista un argomento eccezionalmente favorevole alle vedute su questi fenomeni. Ma, come subito diremo, tale ipotesi merita appena, nel nostro caso, di esser presa in considerazione.

Non è nostro intendimento entrare in una discussione esauriente sopra un soggetto tanto irto di difficoltà qual'è quello della tautomeria, però non possiamo astenerci a tal riguardo dall'osservare con Nef (1) e con Kieseritzky (2) che questa ipotesi è in vera contraddizione con la chimica dei composti a struttura definita. Se non è lecito farsi delle molecole il concetto di sistemi rigidi, non sarebbe meno ingiustificato supporre in esse dei *mutamenti radicali, spontanei,* nel posto dei sostituenti e per conseguenza nella distribuzione dei legami; quale isomeria sarebbe più possibile in tal caso? Nè questa obiezione, sollevata per la prima volta da Nef, è l'unica difficoltà che incontra l'ipotesi della tautomeria; anche le conclusioni a cui essa porta non si mostrano sempre accettabili. Così ad esempio, nelle condizioni ordinarie di temperatura le sostanze tautomere sarebbero per il maggior numero (3) non più delle sostanze uniche, bensì dei *miscugli di forme isomere.* Ora da un punto di vista teorico è certamente la cosa più ovvia immaginare degli stati di equilibrio; pochi concetti sono stati per la

(1) L. c. 353.
(2) L. c. 411.
(3) Quelle cioè con *limiti di stabilità* che sono fuori della temperatura ordinaria. Cfr. Knorr, Ann. *279,* 215; *293,* 88, 89.

loro indole generale così fecondi di risultati come questo, tuttavia nel caso che ci occupa, cioè di sostanze capaci di fornire più serie di derivati, non ci sembra che esso possa applicarsi incondizionatamente. E così, allorchè di una data sostanza sono bene assodate le *costanti fisiche,* noi riteniamo che sia una vera assurdità ammettere consimili stati di equilibrio. Secondo le condizioni (di temperatura, di diluizione, ecc.) nelle quali la sostanza viene al nostro esame, tali stati potrebbero essere i più diversi ed in ogni caso non potrebbero mai assicurare quella *costanza delle proprietà fisiche* che noi rinveniamo invece non di rado, e in condizioni diverse, fra le sostanze ritenute « tautomere ».

L'acido prussico costituisce appunto uno di questi casi, giacchè viene ritenuto da alcuni una sostanza « tautomera » mentre in verità le sue costanti fisiche non giustificano in modo alcuno la supposizione che esso sia un miscuglio di forme isomere. Già Gautier ([1]) mostrò del resto, cristallizzandone frazionatamente ben 600 grammi, che esso è una sostanza assolutamente « unica ». Forse ciò potrebbe indicare che il fenomeno tautomerico non preesista in una forma fondamentale ([2]), considerata nello stato diremo così di *riposo,* mentre si affermi solo allorchè la molecola da questo stato venga trascinata nel vortice delle reazioni chimiche. I reattivi funzionerebbero in tal caso come una sorta di catalizzatori e sotto questo punto di vista si comprende bene come nessuno di essi potrebbe più utilizzarsi per apprezzare la costituzione delle varie sostanze, neanche il diazo-metano, di azione tanto blanda e pur tanto efficace; i metodi fisici soli offrirebbero un reale, indiscutibile vantaggio; giacchè come osserva Kieseritzky, « essi permettono di « ispezionare la struttura della molecola nello stato di riposo, lad- « dove il metodo chimico trae le sue conclusioni soltanto dai mu- « tamenti ai quali è sottoposta la molecola nelle sue reazioni ».

Rileviamo però che nel caso ora cennato, in cui cioè la molecola allo stato di riposo possegga *una* sola e determinata struttura, il vantaggio offerto dall'ipotesi della tautomeria viene quasi ad annullarsi, giacchè la formazione di più serie di derivati potrebbe

([1]) L. c., pag. 121

([2]) Così per es. Oddo (Gazz. chim. ital., *37*, I, 83, (1907) è indotto di recente ad una concezione di tal natura ed anzi introduce speciali schemi per rappresentare le forme fondamentali indifferenti.

spiegarsi anche indipendentemente da una oscillazione dell'atomo d'idrogeno; si possono infatti invocare con lo stesso risultato dei meccanismi diversi, meno arbitrarî, di cui si può dare in qualche caso una dimostrazione abbastanza rigorosa. E così per esempio lo stesso Wade, fautore convinto della formula nitrilica dell'acido prussico libero, attribuisce ai cianuri la struttura iso-cianidrica, e si rende conto della loro genesi dall'acido di struttura normale invocando un meccanismo analogo a quello già immaginato da Nef per la salificazione delle nitro-paraffine (1) ed esteso più tardi da Hantzsch (2) agli pseudo-acidi:

$$H-C\equiv N + Me.OH = H-C{\begin{smallmatrix} /\!\!/ N.Me \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}} = H_2O + C{=}N.Me$$

Un meccanismo analogo, anch'esso già indicato da Nef (3), viene ammesso anche per chiarire la formazione dei nitrili dagli iso-cianuri (metallici)

$$C{=}N.K + C_2H_5.J = {\begin{smallmatrix} C_2H_5 \diagdown \\ J \diagup \end{smallmatrix}}C{=}N.K = KJ + C_2H_5.C\equiv N$$

Cosicchè, in ultima analisi, da una sostanza fondamentale che possiede *una* sola e determinata struttura, potrebbero ancora ricavarsi due serie di derivati, astrazion facendo dall'ipotesi dell'oscillazione dell'idrogeno.

Tuttavia è manifesto che nel caso da noi studiato, per la natura stessa del reattivo e per le speciali condizioni sperimentali in cui si svolge la reazione (cioè a temperatura molto bassa ed in assenza di acqua, di acidi *forti* e di atomi di metalli) non si possono affatto invocare dei meccanismi simili, ed appunto perciò non ci siamo dissimulata superiormente la possibilità che i fautori dell'ipotesi della tautomeria scorgano nei nostri risultati un solido fondamento alle loro vedute. Infatti, anche senza azzardare l'ipotesi che nell'acido prussico liquido, anidro, dal punto di ebollizione 25°, coesistano in un equilibrio qualsiasi i due acidi cianidrico ed iso-cianidrico:

(1) Ann. d. Chem. *280*, 264, (1894).
(2) Berichte, *29*, 699, (1896); *32*, 607, (1899).
(3) Ann. d. Ch., *287*, 272-3 (1895).

acido prussico $= H - C \equiv N \rightleftarrows C = N.H$,

si potrebbe tuttavia essere indotti a ritenere che un simile stato di cose venga provocato dalla presenza del diazo-metano.

Non va taciuto a questo riguardo che v. Pechmann, il quale più d'ogni altro ha avuto familiarità con questo prezioso reattivo, allorchè ne preconizza l'uso per assodare la costituzione di sostanze tautomere o a struttura dubbia, esprime altresì il seguente apprezzamento: (1) « Si potrà arguire la struttura di un composto « dalla costituzione dell'etere ottenutone col diazo-metano, solo nel « caso in cui la reazione proceda rapidamente e con vivo svolgi- « mento di azoto ». — E difatti avendo ottenuto dall'etere acetacetico soltanto l'O-etere metossi-crotonico (2), l'autore afferma che da questa esperienza, avuto riguardo alla lentezza con cui si compie l'eterificazione (24 ore), non si potrebbe trarre senz'altro la conclusione che l'etere acetacetico libero contenga un gruppo ossidrilico; « al contrario questa circostanza (3) messa in rapporto « con numerose altre osservazioni (parmi) indica(re) che l'etere « acetacetico è un chetone, il quale in determinate condizioni può » reagire nella forma ossidrilica tautomera ».

Similmente data la lentezza con cui si avvera l'eterificazione dell'acido prussico, il passaggio da una forma ad un'altra, provocato ad ogni modo dal reattivo, potrebbe davvero sembrare avvalorato.

Discussione dei nostri risultati.

Le considerazioni da noi svolte in principio, a proposito dei tentativi diretti alla sintesi dell'oso-triazolo, ci permettono di eliminare anche il dubbio or ora espresso. Non dobbiamo infatti dimenticare a questo proposito una circostanza sulla quale abbiamo a bella posta insistito più volte sin da principio e cioè, che nel contatto dell'acido prussico col diazo-metano, nelle condizioni sperimentali più diverse, non si forma traccia di composto triazolico. Eppure, la sintesi dell'oso-triazolo dovrebbe avverarsi con la massima facilità da un acido cianidrico di struttura normale. Noi ab-

(1) Berichte *30*, 646 (1897).
(2) Berichte *28*, 1626 (1895).
(3) L'eterificazione in etere metossi-crotonico.

biamo richiamato in special modo l'attenzione del lettore sulla posizione naturale che si potrebbe assegnare a tale acido fra il cianogeno estremamente attivo e l'acetilene che, per quanto lentamente, pur si condensa in pirazolo: ma non è questa l'unica considerazione che permette di prevedere una reazione sintetica nel senso già indicato. Così avendosi riguardo per esempio alla serie

$$\begin{array}{cccc} C-Br & C-Cl & C-Cy & \left(\begin{array}{c} C-H \\ ||| \\ N \end{array}\right) \\ ||| & ||| & ||| & \\ N & N & N & \end{array}$$

in cui la vivacità della reazione sintetica col diazo-metano cresce col diminuire del peso dell'atomo o del radicale unito al gruppo cianogeno, non si prevede per un acido cianidrico normale una reazione meno energica di quella a cui dà luogo il dicianogeno. Ed a ciò si può aggiungere ancora l'osservazione che i nostri tentativi in questo senso furono eseguiti in soluzioni eteree incomparabilmente meno diluite di quelle usate nel caso del cianogeno e dei suoi composti alogenati; ed anzi in qualche caso addirittura in assenza di solvente. Se dunque nell'acido prussico esistesse veramente in equilibrio con la forma iso-cianidrica anche una forma normale, di essa non si dovrebbe, nella reazione col diazo-metano, trovare traccia soltanto nella presenza di aceto-nitrile, ma altresì in quella dell'oso-triazolo. Infatti fra le condizioni sperimentali da noi provate ve ne furono eziandio di quelle (a bassa temperatura e con quantità molecolari) nelle quali un acido cianidrico normale avrebbe potuto essere impegnato non tanto in una comune reazione di eterificazione, quanto in quella sintetica, di condensazione.

Noi veniamo così alla conseguenza che l'aceto-nitrile da noi riscontrato nel prodotto di reazione non va preso, allo stesso titolo della metil-carbilammina, come un vero etere, generatosi dall'acido prussico in una con l'isonitrile; la sua presenza è piuttosto da considerarsi come un caso speciale della facile trasformabilità delle carbilamine nei nitrili isomeri.

Nella Nota I si è fatto cenno di alcune esperienze, recentissime, di H. Guillemard (1), le quali mettono in particolare evidenza la facilità con cui le carbilammine si trasformano in nitrili. Infatti i cianuri metallici sottoposti ai vari agenti di alchilazione

(1) Bull. Soc chim. *37*, I, (4), 269, 530 (1907).

forniscono le carbilammine solo se la reazione ha luogo a bassa temperatura, e generano invece nitrili allorchè la temperatura oltrepassa un certo limite. Epperò l'autore discutendo questo risultato, per risalirne alla struttura dei cianuri metallici, viene alla conseguenza che nelle condizioni cennate i nitrili non prendono origine direttamente da questi cianuri ma devono interpretarsi solo come prodotti di isomerizzazione delle carbilammine formatesi a bassa temperatura. « Sottoposti, egli dice, ai varî agenti di « alchilazione, i cianuri dànno luogo a delle carbilammine, ma « queste ultime s'isomerizzano facilmente se la reazione non riu- « nisce un certo numero di condizioni, in assenza delle quali pren- « dono invece origine soltanto i nitrili ».

Ora fra le condizioni a cui si riferisce l'autore è certamente principalissima la temperatura; infatti, con esperienze *dirette* sulle carbilammine pure, egli ha potuto stabilire nettamente che vi è una temperatura (240°) alla quale la trasformazione di una carbilamina nel nitrile corrispondente è completa. Ma la temperatura elevata a cui rimangono esposte le carbilamine durante l'azione dei joduri alcoolici sui cianuri metallici, non è l'unico fattore della loro trasformazione nei nitrili isomeri. Così, se vi è in presenza una sufficiente quantità di joduro alcolico, si originano da esse dei composti di natura complicata (probabilmente combinazioni di isonitrili *polimeri* con joduro di etile) i quali dissociandosi non rigenerano più la carbilammina ma soltanto il nitrile. Ed anche dai prodotti di addizione delle carbilammine con i cianuri metallici prendono origine dei nitrili ad una temperatura alla quale le carbilammine non si trasformerebbero da sole negli isomeri. « Sembra che le carbilammine per isomerizzarsi debbano an- « ticipatamente trasformarsi in un composto intermediario insta- « bile, la cui dissociazione fornisce soltanto nitrile ».

Orbene, noi crediamo che quest'ultimo risultato sia della massima importanza per chiarire la presenza dell'aceto-nitrile nel nostro prodotto di reazione. Infatti se ben si riflette sulle esperienze ora cennate, si può osservare che i cianuri metallici non meno che i joduri alcoolici, in ultima analisi, fungono in esse da veri catalizzatori; essi infatti agevolano, benchè in grado diverso, l'isomerizzazione delle carbilammine, la quale potrebbe essere completa, anche indipendentemente da loro, per la *sola* azione del calore. E

così per esempio, mentre l'isomerizzazione dell'etil-carbilammina pura comincia solo a 140°, noi vediamo che il ferrocianuro d'etile già a 80° svolge un miscuglio di carbilammina e di *nitrile*. Ora, come fu rilevato sin da principio, noi fummo costretti costantemente nelle nostre esperienze ad impiegare un ragguardevole eccesso di acido prussico, nè in alcuna di esse, ad onta della reazione relativamente rapida indotta da tale eccesso, potè mai ovviarsi la formazione di sostanze azulmiche. L'azione catalitica del mezzo ambiente potè dunque essere tanto esaltata da questa nostra speciale condizione d'esperienza da aversi, pure a temperatura relativamente bassa (distillazione sotto 80°), un'apprezzabile isomerizzazione della metil-carbilammina.

Non ci nascondiamo che la singolare facilità da noi attribuita a questa trasformazione potrebbe a tutta prima far supporre un mutamento, per lo meno altrettanto facile, dell'acido prussico, da noi ritenuto iso-cianidrico, nell'isomero formo-nitrile; in tal caso l'aceto-nitrile riscontrato nel nostro prodotto di reazione potrebbe ancora interpretarsi come un vero etere dell'acido prussico. Tuttavia con ciò non si farebbe che tornare all'ipotesi di un miscuglio allelotropo (con uno stato d'equilibrio che sarebbe sopratutto funzione della temperatura) ipotesi la quale è stata precedentemente ridotta all'assurdo. Del resto risulta da svariati tentativi (1), tutti infruttuosi, che l'acido prussico, anidro (o quasi anidro), riscaldato alle temperature più diverse, comprese fra 50 e 200° non mostra affatto di trasformarsi, sia pure parzialmente, in un isomero, dimodochè si può accettare incondizionatamente la sua natura di sostanza unica, salvo a discuterne la costituzione.

Intanto è degno di nota il fatto che *una trasformazione dei nitrili nelle carbilammine isomere non è stata mai osservata sinora* in alcuna condizione sperimentale; ed anzi il fatto che l'isomerizzazione di queste nei nitrili corrispondenti può essere completa, sta appunto ad indicare che la reazione inversa non è possibile. Quindi se dalla reazione del diazo-metano sopra un acido prussico che ha *una* sola e determinata struttura, si ricava della metil-carbilammina, questa non si potrà affatto interpretare come prodotto d'isomerizzazione dell'aceto-nitrile.

Da ultimo rileviamo che la mancata sintesi dell'oso-triazolo non è l'unico argomento per cui l'aceto-nitrile da noi avuto è da considerarsi un prodotto di trasformazione anzichè il prodotto immediato dell'eterificazione.

(1) Wade, loc. cit.

Si può invocare altresì *l'indifferenza dell'idrogeno-metinico rispetto al diazo-metano,* e non è difficile dimostrare perciò che *un'acido cianidrico di struttura normale non sarebbe affatto eterificato dal diazo-metano.* Se non rilevammo ciò sin da principio fu soltanto per non entrare a discutere prematuramente sul risultato contrario che avrebbe avuto v. Pechman. Peraltro questo stesso autore riferendo il comportamento del diazo-metano con sostanze di natura più o meno acida ([1]) fa osservare che in tali reazioni « si formano di solito gli eteri all'ossigeno, mentre la formazione di eteri al carbonio (o all'azoto) ha luogo solo in linea « subordinata, *o non avviene affatto* ». Ed è certamente da credere che l'autore parlando di questo caso tanto raro di eterificazione al carbonio, si riferisca unicamente a quello che egli avrebbe avuto con l'acido prussico.

Infatti secondo esperienze di Pechmann stesso, l'acetilene non viene menomamente eterificato ([2]), e sono parimenti inattivi di fronte al diazo-metano gli atomi d'idrogeno metinici di altre sostanze, pure quando per la contemporanea presenza di radicali ossigenati è da attendersi e si riscontra difatti, un notevole aumento della loro acidità in confronto con l'idrogeno dell'acetilene. Così l'etere dimetil-fumarico $H_3C . OOC . CH = CH . COOCH_3$ trattato col diazo-metano si condensa solo, cioè, *quantitativamente,* in un derivato pirazolinico ([3]) e l'etere acetacetico ([4]) $CH_3 . C(OH) = CH . . COOC_2H_5$ non fornisce l'etere bimetilico $CH_3 . C(OCH_3) = C(CH_3) . . COOC_2H_5$, con un metile al carbonio, tuttochè la natura acida del suo idrogeno metinico risulti evidentissima dalla formazione tanto facile del sale ramico di costituzione non dubbia. Dello stesso ordine ci sembra infine il risultato negativo da noi avuto col cloroformio e col bromoformio.

([1]) Berichte, *30*, 646 (1897).
([2]) Berichte, *31*, 2950 (1898)
([3]) Berichte, *27*, 1890 (1894)
([4]) Berichte, *28*, 1626 (1895)

Direttore responsabile

Prof. **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Italia, via Ripetta, 39

Sul colore azzurro dello zolfo e di taluni suoi composti.

Nota di E. PATERNÒ e di A. MAZZUCCHELLI (1).

Alcuni anni addietro, uno di noi, avendo avuto occasione di fondere del solfocianato potassico, osservò che innalzando la temperatura il liquido si colorava in azzurro, che andava mano mano diventando più intenso, sino ad assumere il colore indaco oscuro e che tale colorazione si manteneva soltanto a temperatura elevata. Quantunque i trattati di chimica inorganica anche estesi, non facciano cenno di tale fenomeno, pure ci fu facile riscontrare che esso era stato notato da C. Nöllner (2) sin dal 1858, e che nel 1901 Giles (3) faceva come nuova la stessa osservazione, e che il fenomeno era stato anche studiato più recentemente da F. Knapp (4) e da Milbauer (5).

Questa colorazione azzurra che assume il solfocianato, unita ai fatti noti che parecchi composti dello zolfo sono colorati in azzurro, ci ha spinto a studiare più da presso l'argomento nella speranza di rintracciare la causa di questa predilezione dello zolfo.

Intorno a questo argomento si raggruppano i seguenti studî:

1. Varietà azzurra dello zolfo.
2. Colore azzurro dell'oltremare.
3. Colore azzurro del sesquiossido di zolfo.
4. Colore azzurro del solfocianato potassico.
5. Colore azzurro di taluni composti organici solforati.

Per quanto concerne l'oltremare, il suo colore azzurro è stato da molti attribuito allo zolfo libero, ed il Nöllner nella Memoria citata lo attribuisce con insistenza ad uno speciale stato di aggregazione di questo elemento. Più recentemente Knapp (6) ha creduto di confermare questo modo di vedere, e spiega con la presenza di una varietà di zolfo azzurro, non solo il colore dell'oltremare, e la colorazione che prende il solfocianato riscaldato, ma

(1) Presentata alla R. Accademia dei Lincei nella tornata del 7 aprile 1907.
(2) Pogg. Annalen, *98*, 189, e Annalen d. Ch. *108*, p. 8
(3) Chemical News, t. 83, pag. 61.
(4) J. Prak. Chem., 38, pag. 48 (1888).
(5) Zeitschrift f. anorg. Chem., t. *42*, pag. 433 (1904) e t. *49*, pag. 46 (1906).
(6) J. f. Prak. Chemie, t. 32, pag. 375, e 38, pag. 58 (1888)

anche quella del borace e del cloruro di sodio fusi con solfuro di sodio o con zolfo. Noi invece ci avviciniamo al pensiero di R. Hofmann [1] che non solo non può sostenersi che nell'oltremare sia contenuto lo zolfo libero in una speciale modificazione allotropica, ma neanche è lecito dire in quale forma di combinazione lo zolfo si trovi nell'oltremare.

Che nell'oltremare lo zolfo non sia contenuto allo stato libero ci sembra confermato dal fatto, da noi accertato, che esso rimane azzurro anche se riscaldato per un certo tempo al rosso vivo, sebbene, prolungando ulteriormente l'azione del calore, la massa si scolori per assumere poi un colore bruno quando si scalda fino a fusione. Le modificazioni allotropiche dei corpi semplici non resistono ordinariamente alle alte temperature, ed il fosforo rosso ad es. ritorna facilmente a fosforo giallo. Comprendiamo che la cosa non può tuttavia dirsi impossibile, ma è certamente improbabile. E' evidente che il carbonio, nelle diverse modificazioni che noi conosciamo, si trova in condizioni di una assai complessa aggregazione molecolare, e che se potesse ottenersi in uno stato in cui la molecola fosse costituita dall'aggruppamento di pochi atomi, esso sarebbe un corpo facilmente volatile; e perciò nulla impedisce di supporre la esistenza di una varietà di zolfo corrispondente al carbonio noto. Ma nessun fatto autorizza ad accampare una simile ipotesi nel caso dell'oltremare.

Nè più chiare sono le nostre conoscenze sulla varietá di zolfo azzurra o verde. Essa fu ottenuta dal Wöhler [2] nel 1853 mischiando una soluzione di cloruro ferrico concentrato con soluzione d'idrogeno solforato; H. Schiff [3] l'ottenne con il fegato di zolfo. Secondo osservazioni di Müller e Dubois si forma per l'azione di cloruro di zolfo sul solfuro di carbonio, in presenza di cloruro ferrico, ed Orloff [4] l'ha ottenuto agitando una soluzione di cloruro di zolfo in benzina, con solfuro di cadmio, di bismuto ed altri solfuri metallici. Orloff ammette che lo zolfo azzurro abbia la molecola S_3 e scrive p. es. la sua formazione:

(1) R. Hoffmann, *Ultramarin*. Braunschweig 1902.
(2) Annalen, t. 86, pag. 373.
(3) Annalen, t. 115, pag. 68, 1860.
(4) Centralblatt, 1901, II, pag. 522.

$$CdS + S_2Cl_2 = CdCl_2 + S_3$$

credendo che sia uno stato allotropico dello zolfo simile all'ozono. Ma il paragone non regge perchè allo stato ordinario l'ossigeno e lo zolfo hanno ben altra costituzione molecolare. Non richiameremo il fatto che la densità di vapore dello zolfo ordinario, la cui molecola, per analogia coll'ossigeno, dovrebbe essere la meno complessa, per temperature poco superiori al punto di ebollizione conduce alla molecola S_6, nè le esperienze di Paternò e Nasini che primi studiarono il peso molecolare dello zolfo in soluzione, e trovarono, operando in benzolo, valori corrispondenti alla formula S_6; anche all'infuori di tutto ciò è evidente che ogni confronto fra ozono e zolfo azzurro, non è conforme alle nostre conoscenze sulle proprietà di tali corpi.

Anche noi abbiamo fatte alcune esperienze per precisare la formazione di questa varietà di zolfo. Ripetendo le esperienze di Orloff sulla formazione dello zolfo verde per l'azione del cloruro di zolfo sul solfuro di cadmio, in presenza di toluene, e seguendo il decorso della reazione abbiamo accertato che la sostanza che si forma è bleu violacea anzichè verde. Abbiamo inoltre osservato che il bromuro di zolfo S_2Br_2 reagisce nello stesso senso ma solo dopo lunga ebollizione, dando però una sostanzaa di color verde sporco, mentre il cosidetto ioduro S_2I_2 è completamente inattivo. In soluzione toluenica il cloruro di zolfo e l'idrogeno solforato reagiscono lentamente, e si forma zolfo ordinario.

Poichè, secondo l'opinione di coloro che già si sono occupati di questo argomento, essa rientrerebbe nello stesso ordine di fenomeni, abbiamo voluto anche esaminare un po' più a fondo la reazione di Caraves-Gil, cioè colorazione azzurra per aggiunta dei polisolfuri alcalini all'alcool o acetone bollenti. Con alcool a 95°, si ha la colorazione azzurra con tracce di polisolfuro, aggiungendone quantità maggiore la colorazione è verde, ma sempre a caldo, perchè a freddo si ha soltanto colorazione gialla. La reazione è più netta col polisolfuro potassico o sodico, che con quello ammonico, ma è sempre fugace. Con l'acetone le colorazioni sono più intense e più durevoli, ed i migliori risultati si ottengono aggiungendo all'acetone bollente il polisolfuro potassico in soluzione alcoolica. Operando in questo modo si hanno anche a freddo, qua-

litativamente, gli stessi fenomeni, ma il colore azzurro vira al verde, e poi al giallo per l'aggiunta di quantità di polisolfuro assai minori che operando a caldo.

Tuttavia la differenza fra acetone e alcool etilico è solo qualitativa, poichè esperimentando a temperature molto basse (— 80°), si ha anche in acetone solo la colorazione gialla, che però assai prima di 0° si trasforma in azzurro verdastro. In ogni caso per quantità relativamente grandi di polisolfuro si finisce sempre per avere una soluzione di color giallo, più o meno intenso; lasciando all'aria le varie soluzioni si ha infine un liquido scolorito, con separazione di zolfo, e ciò più presto, naturalmente, per le soluzioni verdi che per le gialle. Abbiamo anche fatto delle esperienze in presenza dei possibili prodotti di scissione del polisolfuro, ed abbiamo trovato che l'acetone saturato d'idrogeno solforato o di zolfo, col polisolfuro di potassio dà una colorazione assai meno vivace; inoltre il solfidrato di potassio che non colora da solo l'acetone, dà invece la colorazione azzurra con l'acetone saturo di zolfo, ed aggiunto in precedenza all'acetone esalta la colorazione col polisolfuro.

È poi degno di attenzione il fatto che queste colorazioni non si manifestano sbattendo una soluzione di polisolfuro con il benzolo o il toluolo, ed anzi un'aggiunta di questi solventi fa virare al giallo la colorazione dell'acetone reso azzurro col polisolfuro, come se non vi fosse relazione fra lo *zolfo* bleu di Caraves-Gil e quello di Orloff, che a sua volta, assume il colore dello zolfo ordinario per aggiunta di alcool o di acetone.

Abbiamo pure voluto esaminare se la formazione dello zolfo di Wöhler con cloruro ferrico ed idrogeno solforato, avvenisse meglio in soluzione di acetone o di alcool, ma invece non abbiamo accertato che una colorazione bruna fugace dovuta a formazione momentanea di solfuro, che può ottenersi precipitato in fiocchi operando a — 80°. E però nemmeno con queste esperienze si può stabilire una vera corrispondenza fra la colorazione azzurra del Wöhler e la reazione di Caraves-Gil. Continuando i nostri studi su questa ultima reazione non abbiamo giudicato inopportuno esaminare il comportamento di altri solventi, e siamo giunti così alla osservazione interessante che si tratta di un fenomeno affatto generale, che presenta notevoli relazioni colla natura dei solventi stessi, secondo che stiamo per esporre.

Ecco anzitutto i fatti sperimentali. L'acetonitrile, l'alcool amilico, la dicloridrina, il fenolo, l'ossido di etilene, non danno altra colorazione che quella gialla dei polisolfuri.

L'alcool isopropilico dà, sebbene meno vivace, la stessa colorazione dell'alcool etilico, colla differenza che le prime goccie di polisolfuro danno giallo, e il verde si manifesta solo colle successive; all'ebollizione però si ha verde sin da principio.

L'alcool isobutilico dà la colorazione soltanto a caldo. Esso perciò nella serie degli alcooli, rappresenta il limite tra quelli che danno e quelli che non danno la colorazione.

La glicerina a 31° B. a temperatura ordinaria dà solo la colorazione gialla, ma a 120-130° comparisce il colore verde-azzurro che aumenta coll'aumentare della temperatura.

La piridina con polisolfuro dà colorazione verde, o giallo-bruna con maggior quantità di polisolfuro, ma la colorazione bruna, specie quando si impedisce l'accesso dell'aria, si mantiene assai più lungamente che nel caso dell'acetone. Quando la piridina è stata prima saturata d'idrogeno solforato, con le prime gocce di polisolfuro si colora in giallo, poscia in verde, ma meno intensamente che col solvente puro.

L'allilammina dà la colorazione verde, la quale è anzi particolarmente resistente all'ebollizione; solo si osserva che le prime gocce del polisolfuro dànno soltanto colorazione gialla. Similmente si comporta l'etilammina, e per l'una e per l'altra la colorazione cresce per l'aggiunta di poca acqua.

L'aggiunta di acqua, invece, in quantità notevole diminuisce l'intensità della colorazione con tutti i solventi.

Da tutti questi saggi preliminari (e ci siamo per ora contentati di un esame superficiale a causa dello scopo di questo primo lavoro, destinato sopratutto a una orientazione generale sull'argomento), emerge chiara la conclusione che i fenomeni osservati pel primo da Caraves-Gil sono indubbiamente dovuti a una dissociazione speciale, ma limitata, del polisolfuro alcalino.

Anzitutto è da osservare che la colorazione bleu o verde (miscela di bleu + giallo) è presentata solo da solventi miscibili all'acqua, che mostrano con ciò la loro analogia con questo solvente, dissociante per eccellenza, come del resto la forza dissociante del-

l'alcool etilico, propilico, piridina e ammine alifatiche in generale risulta anche dai dati ebullioscopici, dalle misure di conducibilità, ecc. Inoltre che trattisi di una dissociazione che, come quasi tutte le dissociazioni, progredisce coll'aumentare della temperatura, è provato dal fatto che riscaldando sufficientemente si può provocare la manifestazione del colore bleu anche in quei solventi, come la glicerina, che non la danno a temperatura ordinaria, come inversamente un forte raffreddamento fa scomparire il bleu anche dall'acetone che a temperatura ordinaria lo manifesta con maggiore facilità di qualunque altro.

E alle stesse conclusioni porta il fatto che la presenza di H_2S o di zolfo, possibili prodotti di dissociazione del polisolfuro, ne ostacolano la colorazione, mentre essa è favorita, nel caso delle ammine e della piridina, da una certa percentuale di acqua, il solvente più dissociante, che del resto deve intervenire direttamente nella decomposizione, dando luogo alla formazione di alcali caustico.

Abbiamo detto che d'altra parte la decomposizione del polisolfuro per dare luogo alla nota colorazione deve essere limitata, e non completa. Ciò si arguisce, fra altro, dal fatto che colorazioni forti e assai persistenti sono date da quei solventi, come la piridina, etilammina, allilamina, che per essere di natura basica possono formare composti salini coll'acido persolfidrico, e che appunto il solvente più dissociante, l'acqua, non manifesta nessuna colorazione speciale mentre fra gli alcooli quello che più le si avvicina, il metilico, dà appena all'ebollizione un gialloverdastro colle prime goccie di polisolfuro, e per poco che la temperatura si abbassi, o si aggiunga altro polisolfuro, dà soltanto giallo. Ricorderemo a questo proposito che secondo Küster e Heberlein (Z. anorg. ch., *43,* 71) il pentasolfuro potassico K_2S_5 in soluzione acquosa diluita è idrolizzato con formazione di KHO per circa il 5,7 $^0/_0$ a temperatura ordinaria (25°). Supponendo che la colorazione del Caraves-Gil sia dovuta a una idrolisi di questo genere, con liberazione di quantità rilevante di acido polisolfidrico (¹), abbiamo voluto esaminare il comportamento, coi solventi, dell'acido polisolfidrico,

(¹) Ci serviamo di questa espressione generica, perchè, come è noto, la chimica dei composti dello zolfo coll'idrogeno è tutt'altro che completa, e non si sa se le sostanze più ricche di zolfo sono composti definiti, o soluzioni di zolfo nei termini inferiori.

preparato versando un pentasolfuro alcalino in un eccesso di acido cloridrico; ma in nessun caso si ottiene una qualsiasi colorazione, ma tutti lo decompongono in idrogeno solforato e zolfo ordinario, e con particolare rapidità la piridina; meno rapidamente l'acetone e l'alcool; nel solfuro di carbonio e nel toluene invece sembra che si sciolga inalterato (¹).

Anche quest'ultimo fatto, che l'acido polisolfidrico libero non è solubile inalterato nei solventi che meglio dànno la reazione di Caraves-Gil, mostra che essa non può essere dovuta a una decomposizione totale del polisolfuro alcalino, ma è propria di un termine intermedio che per ora non si può meglio definire, e la cui preparazione allo stato libero è assai problematica.

Se è così, da questi nostri saggi, definita la natura generale della reazione di Caraves-Gil, noi non pretendiamo certo di averla schiarita in tutti i suoi particolari; ulteriori studî sono a ciò necessarî.

Dal sin qui riportato non emerge infatti che la reazione di Caraves-Gil stia in una relazione semplice e diretta con una determinata proprietà dei solventi studiati, ma ciò non deve sorprendere, ed è anzi una quasi necessaria conseguenza dell'interpretazione che proponiamo. Da una parte, infatti, il solvente deve provocare una certa decomposizione o dissociazione del polisolfuro alcalino, mentre questa, d'altronde, non deve essere così spinta da dar luogo alla formazione di acido polisolfidrico libero, instabile; e i due processi, l'uno proprio di un elettrolito forte (polisolfuro alcalino), l'altro di una sostanza neutra (acido polisolfidrico), devono essere sotto la dipendenza di proprietà affatto diverse del mezzo ambiente. Ciò che però ci sembra risultare con assoluta chiarezza è che la reazione in questione non può attribuirsi alla liberazione di zolfo in un particolare stato allotropico.

E un'altra osservazione abbiamo voluto fare a questo proposito. Müller e Nowakowski (Ber. *38*, 3779) facendo passare una corrente di 220 Volta fra un anodo di filo di platino, e un catodo dello stesso metallo, ricoperto parzialmente di zolfo e immersi nell'acqua distillata, hanno ottenuto una sospensione lattiginosa che

(¹) Questa ultima proprietà non ha nulla di particolare; essa concorda bene colla natura quasi neutra del cosidetto acido polisolfidrico, che è insolubile nell'acqua e scioglie facilmente lo zolfo.

dicono dovuta a zolfo colloide. Noi abbiamo ripetuto le loro esperienze in seno all'alcool etilico, o all'acetone, o alla piridina, se a sorte si formasse così una colorazione azzurra; ma non abbiamo potuto osservare nulla di questo genere, argomento di più per asserire che non è allo zolfo libero che tale colorazione è dovuta.

Allo scopo di raccogliere sempre più materiale per la risoluzione del problema di cui ci occupiamo, abbiamo creduto interessante di esaminare lo spettro di assorbimento di tutte queste soluzioni colorate, anche in confronto degli altri composti solforati azzurri. Gli spettri osservati si trovano riuniti in una tavola, e senza per ora esaminarli uno ad uno, possiamo dedurne che gli spettri dei polisolfuri nei solventi organici se non possono dirsi identici, presentano la più grande somiglianza non solo fra loro, ma anche con lo spettro del solfocianato potassico fuso, e con quello dello zolfo sciolto in anidride solforica, sopratutto nella porzione della banda centrale di assorbimento.

Il problema di una modificazione allotropica dello zolfo, diversa da quelle conosciute e colorata in azzurro, abbiamo voluto esaminarlo anche da un altro punto di vista.

E' noto che la densità del vapore dello zolfo conduce, alla temperatura di 450°, ad ammettere le molecole S_6 [1], ma che operando oltre 1000° si ha la molecola S_2 e anche minore, cioè $S_{1\cdot4}$ verso 1900°-2000°. Ma tanto Biltz e Meyer che giunsero a 1700°, quanto Nerst, che si spinse sino a 2000°, hanno operato in vasi di porcellana [2] o di iridio [3], cosicchè non è stato possibile vedere il colore del vapore a quell'alta temperatura. Noi abbiamo voluto fare delle esperienze in proposito, operando in recipienti di quarzo e riscaldando con un cannello a gaz alimentato da ossigeno, in guisa da avere una temperatura alla quale si rammollisce il quarzo, e che perciò non è inferiore a 1400°.

In queste condizioni lo zolfo dà prima un vapore fortemente colorato in giallo rossastro, come l'ipoazotide; ma poi il vapore

(1) Ricordiamo però che questo peso molecolare S_6 secondo i recenti studi è da considerarsi come un valore medio, il vapore di zolfo essendo costituito da molecole S_2 e molecole S_8 in equilibrio tra loro.

(2) Biltz e Meyer, Z. ph. Ch., *4*, 266.

(3) Nernst, Z. f. Elektroch., 9, 626.

dello zolfo diviene sempre più chiaro, quasi incoloro, e finalmente alla più alta temperatura si vede nettamente nell'interno del palloncino ove si fa l'esperienza una colorazione di un magnifico azzurro pallido, assai caratteristica; lasciando raffreddare il vapore diventa daccapo incoloro. L'andamento del fenomeno piuttosto che far credere che il vapore di zolfo abbia ad alta temperatura un colore proprio azzurro, rende più probabile la supposizione che per l'alta temperatura esso divenga luminoso, e dia una luminescenza azzurra analogamente a quanto fanno altri gas pesanti, per es. jodio. Siccome l'esperienza era disposta in modo da non escludere l'accesso dell'aria, ci è sorto il dubbio che il colore azzurro fosse dovuto alla combustione dello zolfo, ma questa supposizione è contradetta dalla riflessione che, se così fosse, il colore dovrebbe manifestarsi assai prima e non mantenersi, in considerazione della facile combustibilità dello zolfo.

Abbiamo fatto delle esperienze operando in atmosfera di CO_2 e SO_2 ed abbiamo constatato che nel primo caso comparisce sempre la luminescenza azzurra, nel secondo non si osserva più. Lo studio di questo fenomeno non abbiamo potuto continuarlo perchè il solo recipiente di quarzo di cui disponevamo è andato a male; però lo riprenderemo fra breve a migliori condizioni.

Ecco ora le nostre osservazioni sul solfocianato potassico.

Esso si fonde a 172°,3 se puro, cioè ricristallizzato dall'alcool a 95°, quello del commercio fonde un poco più basso, cioè a 169°,7: allo stato di fusione costituisce un liquido perfettamente mobile ed incoloro che soltanto alla temperatura di 430° comincia a colorarsi in azzurro; il colore, mantenendolo a questa temperatura, diventa mano mano più intenso e dopo un quarto d'ora, è indaco così intenso da sembrare opaco. Per il raffreddamento il colore si mantiene e solo verso 300° comincia a schiarire; lo scoloramento è più rapido verso 200°, ma ha luogo sopratutto nelle vicinanze del punto di solidificazione.

Abbiamo voluto anche provare se raffreddando rapidissimamente il solfocianato fuso, si potesse mantenere stabilmente la colorazione bleu, ma anche versando il liquido intensamente colorato nell'aria liquida non si ha che del sale bianco.

Dopo la fusione e lo scaldamento anche protratto per $^3/_4$ d'ora il solfocianato è solo pochissimo alterato; infatti il suo punto di fusione fu riscontrato essere a 171°.

Se il liquido azzurro si continua a riscaldare oltre i 500°, si trasforma in un liquido opaco rosso incandescente, che sembra della ghisa fusa, e che raffreddandosi diventa subito azzurro. Anche a questa elevata temperatura, alla quale il vetro della provetta comincia a colorare in giallo la fiamma, non si ha sensibile separazione di zolfo libero [1], il solfocianato però si altera e per il raffreddamento resta colorato in giallo.

Il solfocianato riscaldato ancora a temperatura più elevata in un crogiuolo di porcellana, o in un pallone di quarzo, subisce come una specie di ebollizione, e svolge un gaz infiammabile senza che si sublimi quantità apprezzabile di zolfo; il residuo contiene cianuro e solfuro alcalino.

Se lo scaldamento del solfocianato si fa in una navicella di porcellana ed in corrente di ossigeno, mantenendolo per circa un'ora a 400°, cioè prima che si manifesti il colore azzurro, subisce perdita di peso (si riduce a 99,4 °/₀ del peso primitivo) ed il residuo contiene un poco di solfato, ma non polisolfuro. A temperatura più elevata, cioè quando comincia a colorarsi in azzurro, il suo peso si riduce al 95 °/₀ in un quarto d'ora, ed allora oltre al solfato si forma del polisolfuro.

Il solfocianato fuso riscaldato alla temperatura in cui comincia a diventar rosso, brucia rapidamente in corrente di ossigeno con fiamma e proiezioni incandescenti, ed il residuo contiene solo solfato.

Questo comportamento non è limitato al solo solfocianato potassico, ma sembra essere proprio di tutti i solfocianati alcalini, non però degli alcalino-terrosi. Abbiamo infatti osservato che il solfocianato di sodio puro, che fonde a 287°, per lo scaldamento presenta gli stessi fenomeni di quello di potassio.

Il solfocianato baritico che fonde a temperatura piú elevata e non determinabile col nostro termometro, per ulteriore scaldamento non si colora in azzurro, ma diventa giallo alterandosi notevolmente, talchè resta giallo anche dopo il raffreddamento, si scioglie in acqua dando una soluzione pure gialla, che depone zolfo per l'azione degli acidi, con sviluppo di H_2S, fenomeni tutti

[1] Ricordiamo però che, secondo le osservazioni di Milbauer, dopo prolungato riscaldamento in corrente di H_2 la perdita di zolfo può sicuramente essere accertata.

questi che accennano a una decomposizione profonda con formazione di polisolfuri.

Si è voluta anche studiare l'influenza di varî sali sul coloramento azzurro del solfocianato.

L'*acetato potassico* fuso ed il solfocianato sono liquidi miscibili, che presentano un punto eutectico a 123°. Verso 300° però il miscuglio si decompone ed annerisce senza accenno a colorazione azzurra.

Con l'*idrato potassico* si ha sviluppo di ammoniaca e formazione di polisolfuro, ciò che contradice l'osservazione di Orloff che il solfocianato si colori in azzurro anche in presenza d'idrato potassico.

Il *cianuro di potassio* si scioglie facilmente nel solfocianato oltre i 400°, poco a temperatura più bassa, e presenta un punto eutectico a 150° circa. Il miscuglio mantenuto a 400-450° per circa tre quarti d'ora non si colora in azzurro, ma diventa giallo, e riscaldato sino alla temperatura del rammollimento del vetro non diventa incandescente.

Il *joduro potassico* è poco solubile nel solfocianato fuso a temperatura bassa, molto di piú a temperatura elevata, e presenta un punto eutectico a 160°. Verso i 350° il miscuglio comincia a colorarsi in azzurro, ma la colorazione è intensa solo a 450°. Alla temperatura di rammollimento del vetro non è luminescente. Pel raffreddamento si scolora verso i 200°.

Il *bromuro potassico* si comporta come l'joduro. Il punto eutectico è situato a 160°,3. Il colore azzurro comincia a 350°, ed è intenso oltre i 500.

Il *cloruro potassico* presenta un punto eutectico a 165°. Il colore azzurro si manifesta verso 350°, ed è intenso a 500°. Scompare a 250-200°.

Il *fluoruro potassico* presenta il punto eutectico a 155°; si colora in azzurro verso 420°.

Il *solfocianato di bario* aggiunto al solfocianato potassico presenta il punto eutectico a 155°, ingiallisce poco do,o, poi compare verso 330° l'azzurro che è intenso oltre i 500°.

Abbiamo anche esamina'o il comportamento al calore del solo cianuro potassico. Non solo, come era da prevedersi, non si colora in azzurro, ma neanche presenta la luminescenza ad alta temperatura. Facendo cadere dello zolfo sul cianuro fuso si ha combinazione con forte innalzamento di temperatura e la massa presenta una graziosa colorazione azzurra, e rossa nei punti più caldi, dovuta al solfocianato formatosi.

Abbiamo anche esaminato il comportamento del solfocianato potassico fuso con varî ossisali.

Dalla Memoria di Milbauer si deduce che il cianato potassico non ostacola la produzione del colore bleu.

Il solfato potassico, che è solubile nel solfocianato assai meno dei corrispondenti sali aloidi, non ne ostacola la colorazione bleu, nè vi reagisce sensibilmente. Lo stesso fa il metafosfato, che vi è anche meno solubile; ma sembra che la colorazione bleu si manifesti in questo caso solo a temperatura più elevata, mentre non si riuscì a osservare la incandescenza rossa che è così intensa pel solfocianato puro.

Del solfocianato potassico fuso abbiamo esaminato lo spettro di assorbimento (v. tavola) e risulta che esso è nel complesso della stessa natura di quello fornito dalle soluzioni azzurre o verdi che si hanno facendo gocciare polisolfuro sodico nei varî solventi organici.

Per quanto riguarda il colore azzurro del sesquiossido di zolfo, non abbiamo istituito finora esperienze speciali, e ci siamo limitati ad esaminare lo spettro della soluzione azzurra di zolfo in acido solforico di Nordhausen. Come risulta dalla tavola esso è dello stesso tipo di quello del solfocianato e delle soluzioni azzurre di Caraves-Gil.

Aggiungiamo poche parole a spiegazione delle tabelle degli spettri di assorbimento.

Per rappresentare i risultati ottenuti ci siamo attenuti all'antico, semplice sistema di riportare sulle ascisse le lunghezze di onda, e sulle ordinate la concentrazione o lo spessore della soluzione assorbente. Se allora si uniscono tra loro i punti corrispondenti alle lunghezze di onda per cui comincia a osservarsi assorbimento per ogni data concentrazione si ottiene una curva, il cui aspetto definisce abbastanza bene il tipo dello spettro. Questo modo di rappresentazione in seguito a recenti modificazioni (Hartley) è stato reso suscettibile di notevole precisione, ma nel nostro caso, avendo che fare con sostanze coloranti di cui, non che la concentrazione, non è neppur nota la natura, e di cui inoltre la quantità varia più o meno rapidamente col tempo (come lo prova ad esempio lo scolorarsi delle soluzioni di Caraves-Gil), bisognava necessariamente contentarsi dei risultati qualitativi. E valore qualitativo deve attribuirsi a tutte le figure qui riportate.

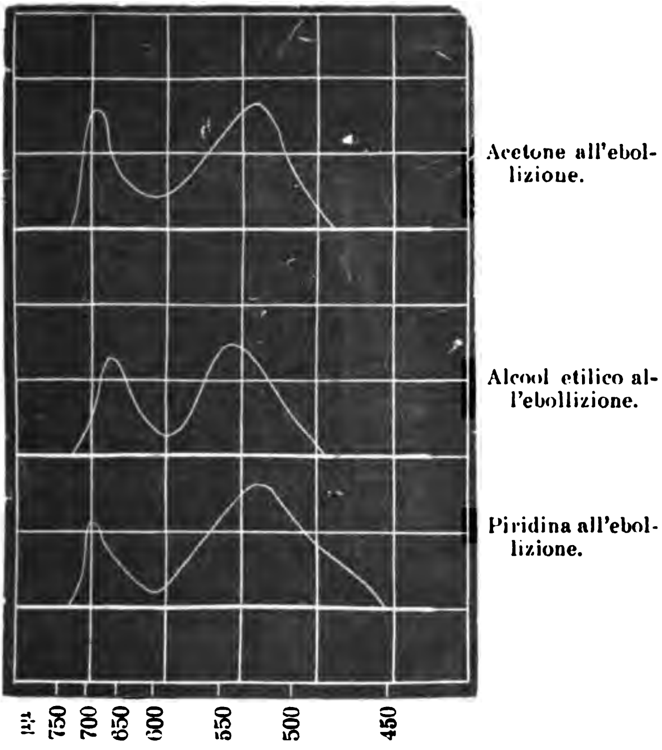


Fig. 1.

Le ascisse sono riferite alla graduazione empirica dello spettroscopio, ma al posto della graduazione si sono riportate le lunghezze di onda corrispondenti, determinate al solito modo mediante l'esame dello spettro del sole e dei metalli alcalini, onde permettere di risalire ai valori assoluti.

In quanto ai composti organici azzurri dello zolfo fra i quali accenneremo il metilfeniltiochetone e composti analoghi, il bleu di metilene, i composti del tiofene, abbiamo soltanto osservato lo spettro dell'indofenina, ma abbiamo trovato che esso non ha analogia con quelli sopradescritti.

Con le osservazioni che abbiamo descritto in questa Nota non abbiamo certo portato alcun contributo essenziale al problema di trovare la causa del colore azzurro dello zolfo (?) e di taluni dei suoi composti, ma solo abbiamo voluto meglio determinare e precisare le condizioni in cui questo colore si manifesta, come punto di partenza di altri e piú diretti studî che abbiamo in corso.

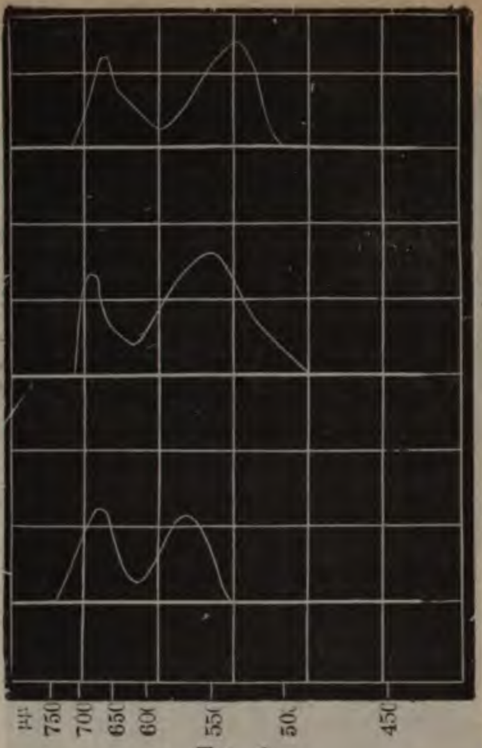

Alcool propilic
all'ebollizione
Allilamina all'e
bollizione.
Etilamina a 0°.
μμ
750
700
650
600
550
500
450

FIG. 2.

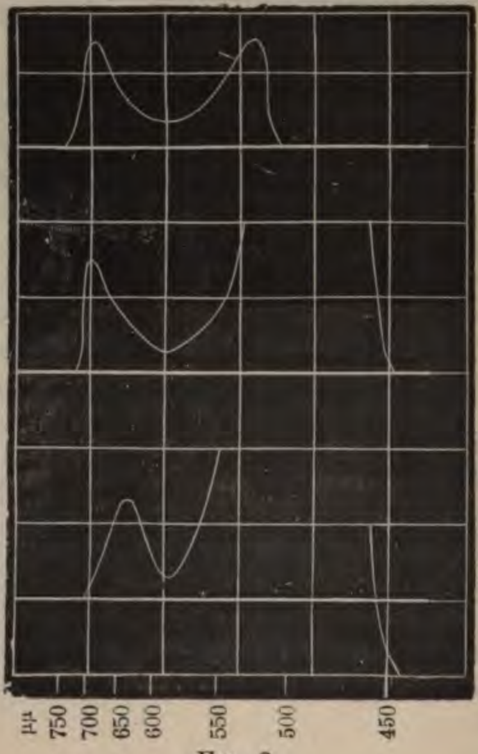

Glicerina a 160
180°.
Solfocianato po
tassico fuso
temperatur
crescenti.
Soluzione di zo
fo in acido d
Nordhauser
(strati di spes
sorecrescente)
μμ
750
700
650
600
550
500
450

FIG. 3.

Sulla utilizzazione della leucite.

Nota di C. MANUELLI.

I sali di potassio adoperati in Italia nelle industrie ed in agricoltura sono importati dall'estero, essenzialmente sotto forma di solfato, di cloruro, di nitrato, di carbonato e di potassa caustica. Nella s'atistica del commercio speciale di importazione e di esportazione, pubblicata dal Ministero delle Finanze sono indicate in modo dettagliato le quantità importate dei diversi sali, mentre la importazione della potassa caustica è segnata in unica voce come soda e potassa caustica, e si può quindi determinare con minore esattezza la quantità dell'una e dell'altra.

Negli anni 1905 e 1906 le importazioni furono:

	1905		1906	
	quintali	valori in lire	quintali	valori in lire
Solfato di potassio	15,341	444,889	18,038	523,102
Cloruro »	40,356	988,722	35,186	862,057
Nitrato »	2,284	118,768	4,217	219,284
Carbonato »	8,384	337,280	7,208	324,360
		1,889,659		1 928 803

la importazione di potassa e soda caustica è s'ata

nel 1905 . . . . quint. 169,306
nel 1906 . . . . » 157,361

per un importo di lire 4,063,334 nel 1905 e di lire 3,776,904 nel 1906 e ritenendo che solo un terzo di questi valori rappresenti l'importazione di potassa, sarà almeno un altro milione di lire che va all'estero per acquis'o di composti potassici, nè questo valore può essere inferiore al vero, tenuto conto che di soda caustica se ne fabbrica molta in Italia per via elettrolitica.

In Italia non sono utilizzate le acque madri delle saline della Sicilia e della Sardegna per es'rarne sali potassici. L'estrazione dei sali potassici dai feldespasti tentata in varî modi non ha avuto sino ad oggi una pratica attuazione.

Tra i silicati naturali ricchi in potassio, richiamò l'attenzione la leucite che è un silicato doppio di alluminio e di potassio, abbondante specialmente nel Lazio. In questi ultimi anni numerosi

brevetti vennero presi per tentare lo sfruttamento di questo minerale specialmente come sorgente di sali potassici; ma sola applicazione industriale sino ad ora è la fabbricazione dell'allume che è fatta dalla Società romana solfati coi brevetti dell'Alvisi. Presentemente si sta tentando, e pare con successo, la diretta utilizzazione della leucite come concime potassico.

La leucite si trova in cristalli isolati più o meno trasparenti, misti a ganga pozzolanica, o si trova incastrata in rocce basaltiche nei leucitofiri.

L'arricchimento del minerale viene fatto separandolo dalla ganga o col vaglio idarulico, o polverizzato con separatori elettromagnetici che lo possono portare ad un tenore del 98 % di vera leucite. Il maggiore tornaconto economico si ha portandolo ad un tenore del 90 %; volendo oltrepassare questo limite, la lentezza colla quale deve scorrere nei separatori elettromagnetici rende troppo dispendiosa la separazione.

La leucite è facilmente attaccata dagli acidi minerali, e venne brevettato l'uso degli acidi solforico, cloridrico e nitrico per questo attacco.

Per la preparazione dell'allume, la leucite polverizzata viene trattata verso 70° con l'acido solforico delle camere diluito; per decantazione si separa la silice rimasta insolubile e dalle soluzioni per raffreddamento cristallizza l'allume. Le acque madri contengono ancora il 10 % circa di sale doppio e quindi almeno il 15 % della quantità di allume che era sciolto a caldo, nè la concentrazione è rimunerativa, onde il 15 % è perduto e l'allontanamento dalla fabbrica con le acque di rifiuto non è privo di inconvenienti.

Il sale ottenuto di prima cristallizzazione, oltre molte altre impurità, contiene sali di ferro e silice, e solo dopo una seconda cristallizzazione si ha puro, bianco, come lo richiedono specialmente le tintorie nelle quali se ne fa grande uso.

Nella reazione

$$Al_2(SiO_3)_3.K_2SiO_3 + 4H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3.K_2SO_4 + 4SiO_2 + 4H_2O$$

per 438,1 di leucite occorrono 392 di acido solforico, per ottenere 948 di allume cristallizzato, e quindi per ottenere 100 Kg. di allume sono necessari Kg. 41,35 di acido solforico calcolato monoidrato

e Kg. 46,21 di leucite pura, ossia Kg. 51,34 di leucite al 90 %. Il prezzo di costo della leucite compresi i diritti del proprietario dei terreni, escavazione, purificazione, oscilla attorno alle 3 lire il quintale. L'acido solforico si può avere ad un prezzo di lire 3,80 il quintale, calcolato monoidrato, qualora si abbia un impianto di camere di piombo, unito alla fabbrica dell'allume. Tenendo conto di un prezzo di L. 3 per la leucite e di L. 3,80 per l'acido solforico, le materie prime per la fabbricazione di un quintale di allume cristallizzato costano:

Leucite	L.	1,54
Acido solforico	»	1,57
		3,11

Aumentando questo valore del 15 %, corrispondentemente alle, perdite che si hanno, si avrà un costo di L. 3,58. Le spese di combustibile, mano d'opera, direzione, le quote di interesse e di ammortamento del capitale, di premio di brevetto, fanno salire il prezzo dell'allume di prima cristallizzazione oltre le L. 4 il quintale, mentre nelle soluzioni ottenute nel trattamento della leucite il suo prezzo di costo oscilla attorno alle L. 3,60. Il prezzo dell'allume puro, ottenuto per ricristallizzazione, è molto superiore per le spese di lavorazione, ma specialmente per le perdite che si hanno, dovute al sale che rimane nelle acque madri.

La scissione dell'allume per ottenere solfato di potassio, ed allumina o sali di alluminio, venne tentata in vario modo sia operando sul sale solido, che sulla soluzione che si ottiene nell'attacco della leucite con acido solforico; questo secondo modo di operare è più conveniente.

L'acqua di cristallizzazione, che nel sale cristallizzato è il 45 % importa un forte consumo di combustibile per essere evaporata.

U. Alvisi in una comunicazione alla Società chimica di Roma (25 ottobre 1903) riferisce alcuni tentativi stati fatti per la scissione, scaldando al rosso l'allume deacquificato, con vapore d'acqua, con carbone e con idrogeno.

Nell'azione del vapore d'acqua al rosso si sposta l'acido solforico dal solfato di alluminio; l'essere la reazione lenta e difficoltà nell'applicazione ne sconsigliarono la pratica attuazione.

Nell'azione del carbone al rosso si arriva ad allumina e solfuro di potassio (Miscela pirofonica Honeberg). L'Alvisi riferisce di tentativi fatti volendo attuare la reazione in corrente di aria per arrivare ad alluminato potassico. La reazione per la sua lentezza e per difficoltà tecniche non potè avere una pratica attuazione.

Nell'azione dell'idrogeno si sposta tutto l'acido solforico che viene ridotto ad SO_2 od anche H_2S, e rimane solo alluminato potassico; ma difficoltà inerenti alla pratica attuazione anche quì la sconsigliarono.

Delle reazioni per via umida venne tentata l'azione della calce, la quale porta alla formazione di alluminato e solfato di calcio, e solfato di potassio. Il prof. Alvisi solleva dubbi sulla pratica attuazione del processo, anche per le difficoltà inerenti alle filtrazioni; questo tentativo non ebbe seguito.

Nei numerosi brevetti presi da vari autori per la separazione vennero proposti idrati e carbonati alcalini, la calce, venne proposto l'uso di solfuri; ma tutti questi procedimenti che molto si ripetono, e non sempre mostrano evidente la novità delle rivendicazioni, non hanno fatto fare alcun progresso alla industria dei sali potassici in Italia, ed unico impiego della leucite è per ora nella preparazione dell'allume.

Delle diverse reazioni proposte a questo scopo ho ripreso in esame la riduzione dell'allume con carbone al rosso, ed ho voluto tentare la diretta trasformazione dell'allume in allumina e solfato di potassio per azione del calore, e per via umida per mezzo del carbonato di calcio.

Per riduzione dell'allume con carbone al rosso, fuori contatto dell'aria, si formano i due solfuri di alluminio e di potassio, il primo facilmente decomponibile, viene trasformato in allumina insolubile per azione dell'acqua, mentre il secondo si può asportare con acqua, tal quale o come iposolfito, solfito o solfato, nei quali si trasforma.

500 gr. di allume precedentemente deacquificato e finamente polverizzato ho mescolato con 100 gr. di carbone di legna in polvere. La miscela resa uniforme ho introdotto in un crogiuolo e ho ricoperto con uno strato di carbone in polvere spesso $^1/_2$ centimetro. Il crogiuolo ho riscaldato in un forno Perrot al rosso scuro, in mezz'ora l'operazione è terminata e ne è indizio il cessare lo sviluppo di gas. Dopo raffreddamento ho ripreso con acqua

il prodotto della reazione che è polveroso, riscaldando il liquido all'ebollizione, e trattando con corrente di vapore, la decomposizione del solfuro di alluminio è rapida e completa. La sostanza insolubile ho raccolto su filtro procurando di evitare perdite, e lavai con acqua per separare la parte solubile. Il liquido filtrato unitamente alle acque di lavaggio ho portato al volume di tre litri, nella soluzione sono presenti minime quantità di alluminio, è presente potassio e si ha reazione appena sensibile di solfuri e solfati, abbonda l'acido iposolforoso.

Come solfato di bario ho precipitato l'acido solforico; con soluzione di iodio ho determinato l'acido iposolforoso e solfidrico, come sale di cadmio ho separato l'idrogeno solforato che ho pesato come solfato di bario. Dopo avere separato con ammoniaca l'alluminio, ho portato a secco, ho scacciato i sali ammoniacali ed il residuo pesai come solfato potassico.

Il 46 % dello zolfo contenuto nell'allume è presente come iposolfito, il 2 % come solfato, il 0,5 come solfuro; la quantitá di solfato potassico raggiunge il 94 %. I risultati di varie esperienze concordano solo nella percentuale di solfato potassico separato.

Perchè la riduzione sia pressochè completa è necessario che la miscela di allume e carbone sia intima e sia in polvere abbastanza fina. Durante il riscaldamento bisogna evitare quanto è possibile l'azione ossidante dell'aria, il che si raggiunge abbastanza bene mettendo sopra alla miscela uno strato di carbone di $^1/_2$ cent. e coprendo il crogiuolo durante l'operazione ed il raffreddamento. La temperatura alla quale si opera non è necessario sia molto elevata, ma al rosso scuro la reazione avviene.

La quantità di carbonio necessario alla reazione è di gr. 90,20 per 500 gr. di allume usto, con 100 gr. di carbone di legna ottenn sempre riduzione completa. Se il processo fosse economicamente attuabile non sarebbe difficile la costruzione di forni adatti come ad esempio alcuni di quelli usati nell'industria dei cianuri.

La separazione del solfato di potassio nell'allume si puó avere per semplice riscaldamento. Il solfato di alluminio si decompone ad una temperatura di 450° in anidride solforica ed ossido, a quella temperatura il solfato di potassio rimane inalterato. Lisciviando la massa si può separare il solfato di potassio dall'allumina

insolubile. Operando in apposite stor e, si ,uò utilizzare in parte l'anidride solforica, per la preparazione di oleum, come si praticava per la fabbricazione di questo prodotto in Boemia. Ho provato la scissione operando con 500 gr. di allume deacquificato in precedenza e che riscaldai in un forno Per ot mantenendo la temperatura al rosso scuro, dopo una ½ ora di riscaldamento non si ha più sviluppo di vapori acidi, lascio raffreddare, tratto con acqua e separo il solfato solubile dall'ossido di alluminio. Nel liquido portato al volume di due litri ho determinato l'acido solforico, l'allumina e il solfato potassico come media di parecchie operazioni, ebbi che il 97 % dell'allume si è decomposto. Riscaldando a lungo ed a temperatura più elevata si arriva alla scissione completa.

La separazione del solfato di potassio nell'allume disciolto per mezzo del carbonato di calcio ha luogo a freddo, e se il liquido è mantenuto agitato la reazione è pressochè quantitativa, come prodotti della reazione si ottengono solfato potassico che rimane in soluzione, mentre l'allumina si separa col solfato di calcio ed anidride carbonica che si sviluppa. La reazione è bene fare a caldo e su liquido non troppo concentrato per evitare la separazione del solfato di calcio e dell'allumina come massa compatta. L'uso del carbonato di calcio oltre il poco costo presenta il vantaggio che le soluzioni che si ottengono si filtrano facilmente. Nella pratica industriale si possono usare le soluzioni che si ottengono nel trattamento della leucite con acido solforico. L'allumina può essere facilmente separata dal solfato di calcio come alluminato alcalino per riottenerla pura con acido carbonico Nelle esperienze da me fatto, ho determinato nella soluzione separata per filtrazione l'allumina ed il solfato potassico. L'allumina separata insolubile fu dal 95 al 98 % dell'allumina totale contenuta nell'allume adoperato, il solfato di potassio che si ottiene è abbastanza puro e solo minime sono le quantità di solfato di calcio che lo inquinano

L'allume contiene in 100 parti: K_2SO_4 18.73; Al_2O_3 10.70, H_2O 45.05.

Per la preparazione di un quintale di solfato potassico occorrono kg. 533 di allume cristallizzato. Il prezzo di costo dell'allume

grezzo cristallizzato ho determinato precedentemente in L. 4 il quint., quindi pur non tenendo conto di impurità, i 533 kg. di allume necessarî ad ottenere un quintale di solfato potassico costano L. 21.32. Per la evaporazione dei 242,5 kg. di acqua contenuti in 533 kg. di allume occorrono 154.000 calorie che si possono avere da 30 kg. di un carbone del quale si utilizzano almeno 5000 calorie, carbone che costa non meno di L. 1.05. Le perdite inevitabili sia per la non completa scissione dell'allume, sia per la quantità di solfato potassico che rimane nelle acque madri arrivano per lo meno al 10 % dell'allume impiegato onde per solo costo di materia prima e di carbone per deacquificare l'allume, si ha una spesa di lire (21,32 + + 2,13 + 1,05) 24,50. Il prezzo del solfato potassico grezzo è in Italia al massimo di L. 28 il quintale e la differenza di L. 3,50 non è sufficiente per compensare le spese di combustibile, di lavorazione, di sorveglianza e dare ancora un guadagno sufficiente perchè l'industria prosperi, tanto meno poi potrà reggersi un'industria nella quale sia necessario per la trasformazione l'uso di speciali reattivi. Il valore dell'allumina che si ottiene come prodotto secondario non sposta queste condizioni. In 533 di allume sono contenuti 57 kg. di allumina la quale si ottiene calcinata e mista tra altro ad ossidi di ferro ed a silice e che quindi non può avere un valore superiore a quello dell'allumina contenuta nelle bauxiti.

Il prezzo dell'allume nelle soluzioni che si hanno nel trattamento della leucite con acido solforico oscilla attorno alle L. 3.60 il quintale, quindi 533 kg. costano L. 19,20, ed ammettendo pure come nel caso precedente una perdita del 10 % si dovrà tenere conto di un costo di L. 21,12. Facendo la scissione col carbonato di calcio per 533 kg. di allume occorrono kg. 180 di carbonato, ed usando un calcare al 95 % ne occorreranno 190 kg. che in buone condizioni si può avere ridotto in fine polvere al prezzo di L. 0,50 il quintale. Il prezzo delle materie prime per ottenere in soluzione 100 kg. di solfato potassico sarà di L. 22,07. La differenza tra il prezzo del solfato potassico grezzo in Italia ed il prezzo del solfato di potassio che così si ottiene, può compensare le spese di lavorazione, e dare un utile sufficiente perchè l'industria progredisca. Certamente questo è il metodo più economico di separazione, e presenta il vantaggio di una più facile applicazione industriale e che l'allumina si ottiene nelle migliori condizioni per essere utilizzata.

I progressi fatti dall'industria dell'acido nitrico, colla sintesi dall'aria, hanno diminuito il prezzo di costo di questo prodotto. Le difficoltà di trasportare l'acido nitrico, la deliquescenza del nitrato di calcio, il basso tenore in azoto del nitrato di calcio basico, hanno spinto a ricercare l'utilizzazione dell'acido nitrico alla preparazione di nitrati che possano essere lanciati nel commercio specialmente per gli usi dell'agricoltura. Il sig. L. Levi ha brevettato (brevetto italiano 17 dicembre 1906) il trattamento della leucite con acido nitrico per ottenere nitrato di alluminio e nitrato di potassio. Nella reazione:

$$Al_2(SiO_3)_3.K_2SiO_3 + 8HNO_3 = 2Al(NO_3)_3 + 2KNO_3 + 4SiO_2 + 4H_2O$$

solo $^1/_4$ dell'acido nitrico adoperato viene utilizzato alla preparazione di nitrato di potassio, mentre i $^3/_4$ servono alla preparazione di nitrato di alluminio che solo o misto a nitrato potassico è deliquescente come il nitrato di calcio.

Una applicazione industriale sarà possibile solo se si potrà con poca spesa ricuperare l'acido nitrico del nitrato di alluminio, o se si potrà facilmente trasformare il nitrato di alluminio in altro nitrato non deliquescente e che si possa adoperare nell'industria ed in agricoltura. Il Levi nel suo brevetto propone la scissione del nitrato di alluminio col calore, ma nella reazione l'acido nitrico si decompone. Io ho constatato che se si opera in presenza della silice che si separa nell'attacco della leucite, non si hanno perdite apprezzabili di acido nitrico e la reazione procede bene e senza schiumeggiamenti. Per lisciviazione si asporta il nitrato potassico che reagisce colla silice solo a temperatura molto più elevata che non il nitrato di alluminio.

Per la trasformazione del nitrato di alluminio in altro nitrato ho avuto di mira la fabbricazione di nitrati alcalini. Più conveniente è la preparazione del nitrato di potassio, poichè il sale che si forma per doppio scambio si separa unitamente al nitrato potassico formato col potassio della leucite. La solubilità del nitrato di potassio molto maggiore a caldo che a freddo e molto diminuita dalla presenza di cloruro di alluminio, la grande solubilità del cloruro di alluminio consigliano la preparazione del nitrato potassico per doppio scambio fra nitrato di alluminio e cloruro potassico.

I rendimenti che si hanno sono molto elevati e la industria si presenta in buone condizioni economiche.

L'attacco della leucite con acido nitrico, a 36° B. che è base dell'industria, avviene bene e circa il 90 % della leucite viene attaccata, le perdite di acido nitrico sono inferiori al 5 %.

Nelle reazioni:

$$Al_2(SiO_3)_3.K_2SiO_3 + 8HNO_3 = 2KNO_3 + 2Al(NO_3)_3 + 4SiO_2 + 4H_2O$$

$$2Al(NO_3)_3 + 6KCl = 2AlCl_3 + 6KNO_3$$

con Kg. 438 di leucite che corrispondono a Kg. 486 di leucite 90 %, con Kg. 504 di acido nitrico e Kg. 447,6 di cloruro potassico, si ottengono Kg. 809,6 di nitrato potassico. Tenendo conto per la leucite di un prezzo di L. 4 al quintale (per compensare maggiori spese di trasporto alla fabbrica di acido nitrico), per l'acido nitrico di un prezzo di L. 30 [1] al quintale di acido calcolato anidro e per il cloruro potassico di lire 25 pure per 100 Kg. avremo, che le materie prime occorrenti a preparare Kg. 809,6 di nitrato potassico costano

leucite quint. 4,86 a L 4	L.	19,44
perdite leucite 10 %	»	1,94
acido nitrico quint. 5,04 a L. 20 . .	»	151,20
perdite acido nitrico 5 %	»	7,56
cloruro potassico quint. 4,47 a L. 25 .	»	111,90
		292,04

e per quintale di nitrato potassico si avrà per materie prime una spesa di L. 36,10, che potrà essere aumentata del 10 % per le perdite che si hanno di nitrato potassico, per quanto inferiori siano le perdite avute nelle esperienze di laboratorio. Il prezzo del nitrato potassico oscilla attorno alle L. 55 il quintale; rimane quindi una differenza sufficiente per comprendere le spese di lavorazione e dare un buon utile industriale.

Questo processo è più economico che non il processo che si basa sulla scissione del nitrato di alluminio, per la molto minore quantità di combustibile che richiede. La sua pratica attuazione è

(1) Il prezzo di L. 30 è superiore a quello che si può avere con un rendimento di 60 gr. per K. watt. ora ed un costo dell'energia di L. 60 l'HP. anno

più facile e non presenta l'inconveniente di dover tenere in circolo grandi quantità di acido nitrico per utilizzarne solo una quarta parte.

Nel trattamento della leucite con acido cloridrico si separa della silice gelatinosa, la cui presenza rende difficile l'attuazione pratica del processo. Il trattamento con carbonato di calcio ovvia a questo inconveniente, e le soluzioni di cloruro potassico e cloruro di calcio che si ottengono si prestano bene alla separazione dei due cloruri. Sono in corso esperienze per lo studio del processo nei suoi dettagli.

Degli altri metodi di lavorazione stati brevettati ricorderò che venne proposto l'attacco della leucite col cloro; questo metodo di lavorazione non può rappresentare che una utilizzazione del cloro che si ha come prodotto secondario nell'industria della soda elettrolitica.

Il trattamento della leucite cogli alcali non è economicamente conveniente, ed oltre a ciò difficoltà di varia natura ne rendono difficile la pratica attuazione.

Il trattamento della leucite con carbone al forno elettrico si sta sperimentando oggigiorno su scala industriale.

Come conclusione io ritengo che la leucite si presti bene per la produzione di composti potassici nei quali, come nel nitrato, l'unità di potassio ha un prezzo elevato e sia meno conveniente per la preparazione di solfato e cloruro. I metodi di lavorazione da me proposti e brevettati sono industrialmente pratici e senza dubbio i più convenienti economicamente.

Sopra gli acidi idroftalici (1).

L'acido $\Delta_{2,5}$ diidroftalico.

Discussione sulla costituzione sua e su quella dell'acido $\Delta_{1,3}$.

Nota IV. di GINO ABATI.

(Giunta il 24 novembre 1907).

Dalle ricerche esposte nella Nota precedente risultò che il prodotto di trasformazione col calore dell'anidride $\Delta_{1,3}$ non poteva

(1) Nota I, Gazz. chim. ital., XXXVI, *b*, 824 (1906); II e III, id., 834 e 838.

esser altro che l'anidride di un nuovo acido diidroftalico, e poichè soltanto l'acido $\Delta_{2,5}$ rimaneva ancor ignoto, essa avrebbe appunto tale costituzione, sempre in base al presupposto che sia giusta la costituzione attribuita da Baeyer alle quattro anidridi diidroftaliche da lui studiate e da me a quella ottenuta con L. de Bernardinis.

PARTE SPERIMENTALE.

Dietro tale risultato preparai detta sostanza in maggior quantità operando sopra un po' di anidride $\Delta_{1,3}$ isolata dagli altri prodotti di riduzione dell'acido ftalico, riduzione eseguita assieme al laureando Salvatore Minerva e di cui darò conto in una Nota successiva.

Circa tre grammi e mezzo di anidride $\Delta_{1,3}$ avente il punto di fusione da 59° a 60° vennero posti in un tubetto di vetro poco fusibile, che dopo rarefazione fu saldato alla lampada per eliminare l'azione dell'aria durante il riscaldamento. Questo durò circa due ore mantenendo la temperatura tra 210° e 230°. Tolto il tubo dall'autoclave la sostanza si presenta sotto forma di liquido colorato leggermente in giallo-rossastro, che dopo qualche tempo si solidifica in massa d'aspetto sericeo a strie lucenti. Nell'aprire il tubo, si trova che è ancor rarefatto, ciò che dimostra che il riscaldamento non ha dato luogo a formazione di prodotti gassosi e quindi nemmeno a decomposizione della sostanza. La massa viene estratta con alcool caldo e la soluzione filtrata lascia per raffreddamento separare un po' di sostanza bianca cristallina che, asciugata tra carta velina, fonde da 67° a 68°. Però, essendosi usato troppo alcool per lavare il filtro, si ridiscioglie e rimane allo stato sciropposo anche dopo evaporazione di parecchio solvente nell'essicatore a vuoto e sull'acido solforico. Si tratta allora il liquido con acqua: dapprima i liquidi si mescolano, ma continuando l'aggiunta ha luogo intorbidamento, indi separazione al fondo di un po' di liquido oleoso e più colorato del sovrastante. Dopo parecchi giorni di riposo in essiccatore si ottiene una massa d'aspetto sericeo, un po' colorata e cosparsa alla superficie di fogliette piccole lucenti; estratta a più riprese con benzolo leggermente riscaldato, lascia poco residuo insolubile che nel tubicino rattrappisce tra 150° e 160° e intorno a 175° si trasforma in una gocciola oleoso-vischiosa. Questa sostanza per l'elevato punto di fusione

mostrerebbe di corrispondere all'acido, e, come quasi tutti gli acidi idroftalici non ha un punto di fusione netto; la soluzione benzolica trattata con un po' di benzina di petrolio vien lasciata evaporare lentamente, e ad ogni separazione di sostanza si decanta il liquido in altra bevuta e vi si aggiunge altra benzina. Le due prime sostanze separate mostrano un andamento della fusione come quello sopra accennato, le ulteriori invece fondono tra 65° e 70°. La porzione più abbondante e più pura, nuovamente cristallizzata dal benzolo e benzina si presenta in scagliette bianche madreperlacee fondenti a 73-74°, e vien serbata per la determinazione della conducibilità elettrica.

Quest'anidride è molto volatile, più di tutte le altre anidridi idroftaliche, ed ha un odore assai penetrante, simile a quello di qualche altra di queste anidridi, ma più intenso, odore nè grato nè interamente disaggradevole, qualche cosa tra quello degli acidi grassi e quello degli aromatici, caratteristico infine di questa categoria di anidridi alicicliche non sature.

Quando l'anidride $\Delta_{2,5}$ sciogliendosi in acqua passa allo stato di acido, l'odore pur mantenendosi simile a quello dell'anidride solida è però un pò più disaggradevole, e rimane pur sempre forte tanto che lo si avvertiva nettamente nelle soluzioni preparate per la determinazione della conducibilità elettrica sino alla diluizione $v = 512$, cioè sino al contenuto di g. 0,33 di acido per litro.

L'anidride dal benzolo cristallizza in prismetti ben formati e lucenti che però appena si separano dall'acqua madre sfioriscono e in pochi minuti diventano opachi. Il punto di fusione di questi cristalli asciugati rapidamente fra carta velina è netto a 120°, ed essi sembrano costituiti da anidride cristallizzata con mezza molecola di benzolo, giacchè il loro equivalente di neutralizzazione è superiore a quello calcolato per l'anidride. Le titolazioni di tre differenti separazioni cristalline lasciate diverso tempo in essiccatore a vuoto, qualcuna una decina di giorni, dettero questi risultati:

I. 89,07 II. 84,42 III. 92,26

Equivalente di neutralizzazione calcolato per $C^8H^6O^3 = 75,02$

» » » $C^8H^6O^3 + {}^1/_2 C^6H^6 = 94,54$.

I cristalli in essiccatore perdono di giorno in giorno di peso, e vi corrisponde pure un continuo abbassarsi del punto di fusione.

Misura della conducibilità elettrica. — Venne eseguita con un ponte di Wheatstone a tamburo della lunghezza di circa tre metri della casa Hartmann e Braun, di proprietà di questo Istituto Fisico e messo cortesemente a mia disposizione dal prof. Cantone. L'anidride usata era della porzione più pura a cui si è già accennato; venne prima tenuta dieci giorni nell'essiccatore a vuoto sull'acido solforico e pezzi di paraffina, e le diverse concentrazioni furono preparate a parte prima della determinazione in matraccini usati di vetro di Jena adoperando acqua della conducibilità: $k = 1{,}02 . 10^{-6} \Omega^{-1}$.

Nei calcoli della conducibilità delle soluzioni si è tenuto conto di quella dell'acqua detraendone metà del valore a partire dalla diluizione: $v = 128$. Le misure furono fatte a 25°,0.

Acido corrispondente: $C^6H^6(COOH)^2$; $\mu_\infty = 377$

v	μ	$100m$	$100k$
32	46,86	12,43	0,05513
64	64,78	17,18	0,05572
128	86,64	22,98	0,05356
256	115,9	30,76	0,05336
512	149,5	39,66	0,05092
1024	187,6	49,77	0,04816

K = 0,0544 (media delle prime quattro diluizioni).

Comportamento verso il permanganato. — Il saggio venne eseguito nello stesso modo usato per le anidridi cis Δ_3 tetraidro e $\Delta_{1,3}$ diidroftalica descritte nella I Nota. 25,0 cc. di soluzione $^1/_{64}$ molare (contenenti g. 0,0586 di anidride) furono addizionati con 8,0 cc. di idrato sodico $^N/_{10}$ (teoricamente richiesti per la neutralizzazione cc. 7,8) e al liquido s'aggiunse goccia a goccia, ma senza interruzione la soluzione titolata all'1°/₀₀ di permanganato sino a mantenere la colorazione rosea.

Permanganato adoperato: cc. 1,0 Tempo trascorso: 5'.

Azione del bromo. — Una porzione di anidride (g. 0,762) sottoposta all'azione dei vapori di bromo al riparo dalla luce si trasforma dopo un giorno in gran parte in massa liquida arrossata, che dopo un altro giorno si rapprende in massa cristallina rossiccia. Dopo riposo di altri due giorni in essiccatore a vuoto su

calce sodata, mostra un aumento di peso di circa il 60 %, mentre teoricamente per addizione di due atomi di bromo l'anidride dovrebbe aumentare del 106,6 %. Sciolta la massa in cloroformio aggiunto altro bromo e lasciata un paio di giorni al riparo dalla luce, dopo che la sostanza si è solidificata completamente e per riposo in essiccatore a vuoto e su calce sodata si è liberata dall'eccesso di bromo, essa non mostra aumento di peso.

Sciolta la sostanza in alcool acquoso, si sottopone a corrente di anidride solforosa, si filtra e si concentra un po' a b. m., indi si lascia evaporare in essiccatore a vuoto. Dapprima si separa della sostanza cristallina quasi incolore, mentre rimane della sostanza sciropposa un po' bruna che stenta a solidificarsi. Dopo solidificazione completa quest'ultima sostanza si separa con benzolo, dove si scioglie facilmente, dalla cristallina incolora.

La sostanza colorata, dopo evaporazione del benzolo lasciandola esposta all'aria per parecchi giorni, ammonta a g. 0,65 e possiede il p. f.: 68°-69°; essa rappresenta quindi dell'anidride inalterata.

La sostanza insolubile nel benzolo fonde a 197°-198° con decomposizione. Lasciata qualche giorno in essiccatore a vuoto sopra paraffina ammonta a g. 0,21 e analizzata secondo il metodo Carius dà i seguenti risultati:

Sostanza g. 0,1684: AgBr g. 0,1700.

Calcolato per $C^6H^6Br^2(COOH)^2$: Br % 48,76; trovato: Br % 43,0.

Malgrado la differenza dovuta a non aver potuto purificare la sostanza ed al fatto che i bromoderivati degli acidi idroftalici non sono generalmente troppo stabili e nel vuoto dell'essiccatore tendono a perdere del bromo, non si può dubitare che detta sostanza pel contenuto di bromo, per l'alto punto di fusione e per la poca solubilità nel benzolo, non corrisponda ad un prodotto di addizione di due atomi di bromo ad uno dei due legami olefinici dell'acido $\Delta_{2,5}$ diidro.

Comportamento verso l'idrato sodico. — Una porzione di anidride venne trattata con soluzione al 10 % di idrato sodico a leggera ebollizione a ricadere per un'ora, e si è lasciato a sè il liquido sino al dimani; aggiuntovi quindi acido cloridrico sino a debole reazione acida, venne dopo qualche tempo filtrato e trattato con un po' d'acido solforico, ed estratto poi a più riprese con

etere. Svaporato l'etere è rimasto un liquido sciropposo che anche dopo qualche giorno non dava segno di cristallizzazione; ma ripreso con benzolo, lasciò separare dei bei cristalli, dell'indentico aspetto di quelli ottenuti per l'anidride primitiva dal benzolo e sopra descritti; fondono come essi a 120° e sfioriscono prontamente diventando opachi quando sono separati dall'acqua madre. Da ciò risulta che l'anidride $\Delta_{2,5}$ non ha subito alterazioni col detto trattamento alcalino, e non ha perciò il carattere di labilità attribuito agli acidi non saturi in $\beta\gamma$.

Riduzione coll'amalgama di sodio. - G. 0,5 di anidride vennero trattati con 1 gr. di carbonato sodico cristallizzato, 15 di acqua e 15 di amalgama di sodio (preparata di fresco e con mercurio purificato col metodo di Lothar Meyer), riscaldando per due ore a ricadere a leggera ebollizione. All'indomani separato dal mercurio il liquido e addizionato questo di acido cloridrico sino a debole reazione acida, dopo qualche tempo venne filtrato, trattato con un po' d'acido solforico, indi estratto con etere.

La soluzione eterea per evaporazione lasciò un residuo bianchiccio fondente da 175° a 180°. Trattato con cloruro d'acetile a temperatura ordinaria, dopo evaporazione del solvente su calce sodata nel vuoto rimasero dei cristallini bianchi col punto di fusione intorno a 175° ed un liquido sciropposo un po' colorato, che dopo alcuni giorni di riposo si rapprese in una massa d'aspetto sericeo, fondente da 54° a 55°.

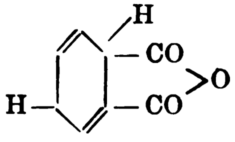
Trattato il tutto a più riprese con poco benzolo a freddo, vi si scioglie completamente la massa d'aspetto sericeo. La parte rimasta insolubile mostra il p. f. a 180°, mentre dalla soluzione benzolica si separa col tempo una massa cristallina fusibile a 70°. Quest'anidride trattata con p-anisidina in quantità equimolecolari e in soluzione alcoolica fatta bollire a ricadere per $^1/_4$ d'ora, lasciò per raffreddamento separare una sostanza cristallina bianchiccia fusibile a 96° colorandosi in giallo; la massa gialla solidificatasi per raffreddamento fonde, nuovamente riscaldata, a 107°-108°. Questi caratteri corrispondono all'immide dell'anidride Δ_1 tetraidroftalica La sostanza insolubile nel benzolo e che fonde a circa 180° è con ogni probabilità un misto degli acidi cis e trans esaidroftalici proveniente dalla riduzione ulteriore di parte dell'anidride Δ_1 tetraidro (1).

L'acido $\Delta_{2,5}$ diidro passa dunque per riduzione a caldo con amalgana di sodio nell'acido Δ_1 tetraidroftalico.

(1) Baeyer, l. c., *258*, 218-219.

Discussione sulla costituzione degli acidi $\Delta_{2,5}$ e $\Delta_{1,3}$ diidroftalici

Ed ora è necessario giustificare la costituzione da me attribuita alla sostanza sopra descritta, e cioè di anidride $\Delta_{2,5}$ diidroftalica:



Che essa abbia due legami olefinici, sia cioè della serie diidro anzichè tetraidro, risulta evidente dalla sua origine, giacchè un'anidride diidroftalica per riscaldamento non può trasformarsi che in una anidride isomera o nella ftalica oppure decomporsi, ma i due ultimi casi qui non sono avvenuti. Che l'anidride da cui essa proviene abbia due legami olefinici è stato già dimostrato nella prima nota, e il comportamento verso il permanganato di essa stessa non fa che avvalorare questa dimostrazione.

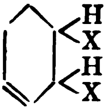
Più seria si presenta la questione della posizione dei due legami olefinici. Nella I Nota riguardo alla sostanza B. (p. f.: 59°) si concludeva: « Nel presupposto che la costituzione attribuita da « Baeyer ai cinque acidi diidroftalici da lui studiati sia ben fon- « data, rimarrebbe a discutere per l'anidride *B* la costituzione dei « due acidi diidroftalici possibili e sinora non noti, cioè $\Delta_{1,3}$ e $\Delta_{2,5}$. « Tra questi due la maggior probabilità è per la costituzione $\Delta_{1,3}$. Que- « sta infatti presenta i due doppi legami vicini tra loro, e per gli acidi « idroftalici, come pure per gli idrotereftalici, la vicinanza di due « doppi legami corrisponde generalmente ad una maggior diffi- « coltà ad addizionare sia il bromo che l'acido bromidrico. Inoltre la « costituzione $\Delta_{2,5}$ porterebbe con sè una grande labilità, tanto che « Baeyer dalle sue considerazioni concluse che l'acido $\Delta_{2,5}$ diidro- « ftalico doveva essere incapace di esistenza, mentre l'anidride *B* « si presenta come una sostanza stabile ».

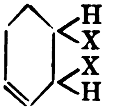
Baeyer scrisse infatti nella seconda parte del suo lavoro sui prodotti di riduzione dell'acido ftalico (VII Memoria sulla costituzione del benzolo) a pag. 146 (1):

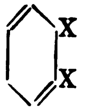
« Le formole dei quattro acidi non noti sono le seguenti (2)

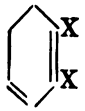
(1) Annalen, 269 (1892).

(2) X indica il carbossile.


cis Δ_3


trans Δ_3


$\Delta_{2,5}$


$\Delta_{1,3}$

« Di questi acidi tre, e precisamente gli acidi cis e trans Δ_3 « come pure il $\Delta_{2,5}$, contengono un doppio legame isolato, cioè « non vicino ad un secondo doppio legame, nella posizione $\beta\gamma$. Ma « siccome il doppio legame in tale posizione è labile in tutti i casi « e per l'acido crotonico poi non è stato nemmeno osservato, sembra « verosimile che questi tre acidi o possono formarsi soltanto in « condizioni molto favorevoli, o che essi sieno addirittura inca- « paci di esistenza. Quindi se si fa astrazione da essi, non rimane « ora a preparare che un solo acido idroftalico quello della costi- « tuzione $\Delta_{1,3}$ ».

Ora le cose son ben diverse; non solo è noto l'acido $\beta\gamma$ crotonico, cioè l'acido vinilacetico ma dalla presente e dalle precedenti Note anche i suddetti acidi idroftalici ad eccezione della forma fumaroide del Δ_3, e la pretesa straordinaria labilità data da un doppio legame isolato nèlla posizione $\beta\gamma$ non ha più alcun fondamento perchè tanto l'acido cis Δ_3 che il $\Delta_{2,5}$ non sono punto i più labili tra i loro rispettivi isomeri. Ma il non aver isolato e studiato queste sostanze condusse il grande maestro dell'indagine chimica in questo argomento a deduzioni e generalizzazioni affrettate.

Limitando la discussione della costituzione dei due acidi diidroftalici da me ottenuti alle formule $\Delta_{1,3}$ e $\Delta_{2,5}$, gli argomenti in favore della costituzione $\Delta_{1,3}$ per l'acido studiato nella I e II Nota, e della costituzione $\Delta_{2,5}$ per quello che forma oggetto della presente, sono i seguenti:

1. La costante d'affinità del primo è $K = 0{,}0798$, del secondo: $K = 0{,}0544$. Come ho rilevato in altra Nota pubblicata in questa rivista (¹), sono i legami olefinici nelle posizioni $\alpha\alpha$ e $\beta\gamma$ quelli che esaltano di più l'elettroaffinità di un acido, mentre il doppio legame nella posizione $\alpha\beta$ non ha che pochissima influenza.

2. Il primo, benchè abbia due legami olefinici, non assume nè bromo nè acido bromidrico, il secondo addiziona due atomi di

(¹) Gazz. chim. ital., XXXVI, *b*, 848 (1906).

bromo. Secondo le ricerche di Baeyer per gli acidi idrotereftalici la vicinanza di due doppi legami corrisponde generalmente ad una maggior difficoltà ad addizionare sia acido bromidrico che bromo; per gli acidi idroftalici si osserva lo stesso quando c'è vicinanza con qualche carbossile di uno o di ambedue i doppi legami coniugati. Per quanto riguarda l'influenza della posizione del doppio legame è pure da notare che l'anidride Δ_1 tetraidroftalica non assume nè bromo nè acido bromidrico, mentre l'acido isomero Δ_2 addiziona l'uno e l'altro con facilità.

I seguenti due argomenti invece possono a prima vista parlare a sfavore della tesi suddetta.

1. In eguali condizioni d'esperienza il primo acido vien ossidato dal permanganato alquanto più rapidamente del secondo. Secondo Baeyer un acido che ha il legame olefinico nella posizione $\alpha\alpha$ dovrebbe invece venir ossidato più lentamente, infatti « l'acido Δ_1 « tetraidroftalico sciolto nel carbonato sodico viene attaccato dal « permanganato in modo notevolmente più lento di tutti gli altri « acidi idroftalici e idrotereftalici ed anche del dimetilmaleico, più « lento degli altri acidi idroftalici giacchè esso non ha alcun atomo « di idrogeno terziario » [1].

Lo stesso concetto vien ribadito da Baeyer nella seconda pubblicazione [2] a proposito della maggior ossidabilità degli acidi $\Delta_{3,5}$ (cis e trans) rispetto ai $\Delta_{2,6}$ e $\Delta_{2,4}$ e ancor più rispetto all'acido $\Delta_{1,4}$. « La ragione di questa facile ossidabilità non è del resto difficile a « trovarsi. Negli acidi diidroftalici gli atomi di idrogeno addizio- « nati sono in generale facilmente staccabili per ossidazione, se « essi poi si trovano nella posizione α, questa mobilità viene an- « cora più aumentata dalla vicinanza del carbossile ».

Però diversamente da questi fatti e contrariamente all'opinione di Baeyer io ho trovato, come fu esposto nella I Nota, che l'acido cis Δ_3 che contiene due atomi di idrogeno addizionati in α, cioè terziari, vien ossidato dal permanganato assai meno rapidamente dell'isomero Δ_1 che non ne contiene. E' lecito quindi concludere su questo argomento col ripetere le stesse parole di Baeyer [3]: « ... l'ossidazione col permanganato secondo la conoscenza imper-

[1] l. c., *258*, *207* (1890).
[2] l. c., *269*, *152* (1892).
[3] l. c., *258*, 164.

« fetta che abbiamo sinora sul suo andamento, non è un mezzo « del tutto sicuro per conoscere la costituzione di un acido non « saturo... »

2. L'anidride del primo acido riscaldata per due ore a circa 225° si trasforma nell'anidride del secondo. Ora dall'esame dell'azione del calore su acidi non saturi bicarbossilici risulta che il legame olefinico passa dalla posizione $\alpha\beta$ a quella $\alpha\alpha$ tanto nell'acido Δ_2 tetraidroftalico che nell'itaconico, dalla posizione $\beta\gamma$ alla $\alpha\alpha$ nell'anidride cis Δ_3 tetraidroftalica, mentre nella posizione $\gamma\delta$ rimane inalterato, col semplice passaggio della forma fumaroide nella malenoide, per l'acido Δ_4 tetraidroftalico. Sembrerebbe ora strano che nell'anidride diidro fondente a 59° avvenga il contrario di quanto è stato osservato per l'acido Δ_2 e per l'itaconico, abbia luogo cioè una migrazione di un doppio legame dalla posizione $\alpha\alpha$ a quella $\alpha\beta$; tuttavia non mi pare logico dedurre una regola generale da due soli casi, tanto più che in questi si ha la presenza di un solo legame olefinico, mentre nei due acidi qui considerati la presenza di due legami può bene spiegare la diversità del comportamento.

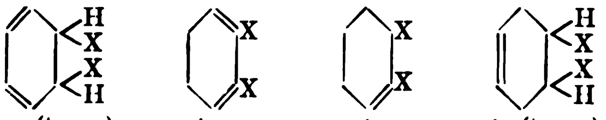
Per le ragioni su esposte mi sembra quindi giustificato l'attribuire all'anidride isolata dai prodotti di riduzione dell'acido ftalico la formola $\Delta_{1,3}$ e al suo prodotto di trasformazione col calore la formola $\Delta_{2,5}$.

Istituto di Chimica farmaceutica dell'Università. Napoli, novembre 1906.

Sopra gli acidi idroftalici.
La riduzione dell'acido ftalico con amalgama di sodio.
Nota V di G. ABATI e S. MINERVA.

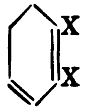
(Giunta il 24 novembre 1907).

Dei quindici acidi idroftalici teoricamente possibili (compresi gli acidi stereoisomeri, ma escluse le forme enantiomorfe degli acidi fumaroidi) furono ottenuti direttamente per riduzione coll'amalgama di sodio da Baeyer i seguenti (X indica il carbossile):



$\Delta_{3,5}$ (trans) $\Delta_{2,6}$ Δ_2 Δ_4 (trans)

di cui il primo in ambiente acido (¹), gli altri in ambiente alcalino, e da uno di noi in collaborazione con L. de Bernardinis (²) gli acidi:



$\Delta_{1,3}$

Δ_3 (cis)

Assieme a questi due isolati in forma solida allo stato di anidride, era stata pure notata la presenza di un altro acido fondente a 174° (Sostanza C) e che bollito coll'anidride acetica si trasformava in sostanza fondente da 97 a 98°, d'aspetto non puro; ma per la piccola quantità non venne studiato ulteriormente. Di questa sostanza si concludeva allora che vi erano bensì due acidi diidroftalici i cui punti di fusione, come quelli delle rispettive anidridi, erano prossimi ai punti di fusione dell'acido e dell'anidride C, ma i loro caratteri chimici non corrispondevano a quelli della sostanza C. Infatti il $\Delta_{2,4}$ (punto di fusione dell'acido: 179°-180°, dell'anidride: 103°) per ebollizione di pochi minuti con anidride acetica si trasforma nell'anidride $\Delta_{1,4}$ che fonde a 134-135°, mentre per l'acido cis $\Delta_{3,5}$ (punto di fusione dell'acido: 173-175°, dell'anidride: 99-100°) risultava la contraddizione a cagione della notevole labililà affermata da Baeyer per questa sostanza. Egli infatti scrisse a proposito di quest'acido (³): « *Il comportamento chimico concorda interamente con quello dell'acido fumaroide corrispondente giacchè esso si trasforma nell'acido* $\Delta_{2,6}$ *sia riscaldandolo sino all'ebollizione con soluzione di idrato sodico sia facendolo bollire per nove ore con acqua. Tuttavia è da notarsi che esso è un po' più labile dell'acido fumaroide, poichè subisce già questa trasformazione dopo due giorni di azione a freddo dell'idrato sodico al 15 %* *mentre l'acido fumaroide in queste condizioni non viene trasformato* ».

(¹) Il fatto che per azione dell'amalgama di sodio sull'acido ftalico in ambiente acido e a bassa temperatura si forma soltanto l'acido trans $\Delta_{3,5}$ diidro, trova riscontro in una recente osservazione di C. Mettler (Berichte deutsch. chem. Gesell., *39*, 2933 « 1906 ») che per riduzione elettrolitica dell'acido ftalico in soluzione solforica al 15 % ottenne solo tale acido.

(²) Nota I. Gazz. chim. ital., XXXVI, *b*, 824 (1906).

(³) Annalen, *269*, 194.

La presenza di tale sostanza della cui identità col cis $\Delta_{3,5}$ allora si era dubitato dietro l'autorità di Baeyer, l'isolamento di due nuove anidridi e l'indagine più profonda per accertare se oltre gli acidi sinora isolati dai prodotti di riduzione se ne potessero trovar degli altri non ancor riscontrati, presentavano tanto interesse e per le nuove sostanze e per lo studio del meccanismo della riduzione dell'acido ftalico, che malgrado la fatica e il tempo richiesti si affrontò tale indagine che ha durato quasi due anni di lavoro.

A tale scopo si operò sopra una rilevante quantità di acido ftalico, seguendo le norme di Baeyer per la riduzione, e nelle linee generali quelle esposte nella I Nota per l'isolamento dei prodotti.

Questo frazionamento però fu spinto assai oltre e ricorrendo a diversi mezzi, e benchè rimanga ancora qualche punto oscuro dovuto a più ragioni (somiglianza delle varie anidridi ed acidi idroftalici tra di loro sia nei caratteri fisici che chimici, tendenza, specie negli acidi, a formare cristalli misti, tendenza per alcuni, e in certe condizioni, a resinificarsi, ecc.) tuttavia i risultati ottenuti gettano già molta luce sul meccanismo della riduzione dell'acido ftalico e contribuiscono a modificare vari pareri espressi da Baeyer, per es. quelli relativi alla labilità degli acidi con doppio legame nella posizione $\beta\gamma$.

Mentre è stata confermata la presenza degli acidi Δ_4 trans, Δ_2 e $\Delta_{2,4}$ osservata da Baeyer e dei $\Delta_{1,3}$ e Δ_3 cis rilevata nella I Nota, come risultato nuovo si potè constatare la presenza dell'acido $\Delta_{1,4}$ ed affermare con tutta sicurezza quella del $\Delta_{3,5}$ cis allora intravista ma per motivi già esposti non affermata e questi acidi furono identificati in varii prodotti del frazionamento.

Non vennero ancor constatati fra i prodotti di riduzione coll'amalgama di sodio gli acidi $\Delta_{2,4}$ e $\Delta_{2,5}$ diidro, Δ_1 e Δ_4 cis tetraidro e i due esaidroftalici.

Il primo coll'amalgama di sodio vien ridotto in acido Δ_4 cis, e questo per ebollizione con soluzione di idrato sodico si trasforma in un miscuglio di trans Δ_4 e di Δ_2. L'acido $\Delta_{2,5}$ coll'amalgama di sodio passa nel Δ_1.

La loro assenza dal prodotto di riduzione nelle condizioni da noi usate è quindi plausibile. I due acidi cis e trans esaidro non si formano che difficilmente e lentamente dagli acidi non saturi,

e con una certa facilità solo dal Δ_1 che con quattro ore di ebollizione in presenza di amalgama si trasferma in un miscuglio dei due acidi. Ma la presenza dell'acido Δ_1, che pur è un acido stabile, non potè venir da noi constatata, e soltanto questo fatto ci impedisce di trarre dalle nostre ricerche la conclusione che nella riduzione coll'amalgama di sodio si formino tutti gli acidi idroftalici compatibili colle condizioni d'esperienza.

A maggiore intelligenza della parte sperimentale sono esposti qui sommariamente i caratteri più salienti dei principali acidi idroftalici considerati:

	P. F. dell'acido	P. F. dell'anidride	
Δ 1-3	—	59°	
Δ 1-4	153°	134-135°	
Δ 2-4	180°	103°	decolora il tornasole; per azione dell'anidr. acetica a caldo passa nell'anidr. $\Delta_{1,4}$
Δ 2-6	215°	82°	l'anidr. colora le soluz. alcaline in giallo arancio: decolora la tint. di tornasole
Δ 3-5 cis	174°	100°	
Δ 2	215°	78°	per riscaldamento a 225° si trasforma nell' anidride Δ_1 (p. f. 71°-74°)
Δ 4 trans	218°	140°	non si scioglie a temperatura ordinaria nel cloruro di acetile.

PARTE SPERIMENTALE

Riduzione dell'acido ftalico.

Si è operato secondo le indicazioni di Baeyer [1] su 500 g. di anidride ftalica, a porzioni di 10 g., usando per tale quantità 20 di carbonato sodico cristallizzato, 70 di acqua e 300 di amalgama di sodio al 3 % preparata in crogiuolo di grés con mercurio già purificato secondo il metodo di Lothar Meyer. Il riscaldamento durò circa 3 ore con una temperatura intorno a 105° per la soluzione acquosa e 115° per l'amalgama. Allontanata la silice dal li-

[1] Baeyer, Annalen, *258*, 199 (1890).

quido, gli acidi idroftalici vennero precipitati con acido solforico concentrato invece che diluito, e raccolti alla pompa; il prodotto seccato a peso costante sopra acido solforico, ammontava a g. 132,5 e presentava il p. f. 183°. Quindi per ogni 100 g. di anidride ftalica si ebbero g. 86,5 in media di acidi idroftalici. Concentrando le acque madri si separarono successivamente i seguenti prodotti che, seccati sull'acido solforico sino a peso costante, sommavano a:

I.	gr.	42,5	p. f. 155°
II.	»	11,0	non fonde a 265°
III.	»	3,8	p. f. 160°-168°
IV.	»	0,75	» 160°-165°
V.	»	6,4	» 140°-145°
Totale	gr.	64,45	

Titolazione del prodotto precipitato direttamente. — Per g. 0,1326 di acido adoperati: cc. 15,6 di NaOH $^{N}/_{10}$ (indicatore fenolftaleina). Equivalente di neutralizzazione trovato: 85,0

Calcolato per l'acido diidroftalico: 84,03

» per l'acido tetraidroftalico: 85,04

Trattamento degli acidi idroftalici grezzi.

Tanto il prodotto precipitato direttamente che i primi 4 prodotti ottenuti dalle acque madri vennero trattati con cloruro di acetile, dopo di essere stati finamente polverizzati.

1. G. 200 del prodotto precipitato si trattano per 2 giorni (si era in dicembre) con g. 620 di cloruro di acetile in una boccia a tappo smerigliato. La parte non disciolta dal cloruro di acetile (costituita da acido trans Δ_4 tetraidroftalico) vien raccolta alla pompa; dal filtrato viene distillato il cloruro di acetile a b. m. e se ne raccolgono g. 350.

Il residuo (acido trans Δ_4) lavato con etere ammonta, seccato, a gr. 14. Liberato così dalla massima parte del cloruro di acetile, il liquido, che si presenta colorato in giallo, dopo raffreddamento viene mescolato con etere e si tratta con soluzione satura a freddo di carbonato potassico fino a che un saggio del liquido etereo non colora più in giallo la soluzione del carbonato [1]. La reazione da principio è violenta, anche raffreddando continuamente il pal-

[1] Baeyer, l. c.

lone con acqua corrente, e si sente pure un pò di odore di cloruro d'acetile; a poco a poco la reazione si va moderando e si separa dal liquido un abbondante precipitato (A) che impedisce di separare il liquido etereo dall'acquoso. Si raccoglie il precipitato su due filtri; lavato più volte con etere e seccato ammonta a g. 92-93. Il liquido che passa si presenta diviso in due strati, uno superiore etereo, l'altro inferiore acquoso e colorato in gialloaranciato, colore dovuto principalmente all'azione del carbonato alcalino sull'anidride $\Delta_{2,6}$.

Il liquido etereo si continua a trattare nell'imbuto a rubinetto colla soluzione di carbonato potassico sino a che non si ha più effervescenza, ma prima ancora di arrivare a questo punto la soluzione ha perduto completamente il colore giallo. Le varie porzioni acquose separate vengono aggiunte al primo filtrato acquoso. Tale liquido, anche dopo che quello etereo non reagisce più con carbonato potassico, mostra reazione acida. Da esso dopo un giorno di riposo si separa un abbondante precipitato (B) che, seccato, ammonta a g. 31

Anche il liquido etereo lascia un piccolissimo residuo.

Titolazione di B. - G. 0,1060 di sostanza sono stati neutralizzati da cm^3 5,2 di NaOH $^N/_{10}$ (Indicatore fenolftaleina).

Equivalente di neutralizzazione: 204

Calcolato per $C_6H_8<^{COOH}_{COOK}$ 208,2

» » $C_6H_6<^{COOH}_{COOK}$ 206,2

I prodotti precipitati sono dunque costituiti da sali acidi ([1]).

2. Altri g. 200 di acido grezzo si trattano colla stessa quantità di cloruro di acetile usata per la I porzione. Dopo 3 giorni si separa il liquido dal residuo: il liquido vien distillato a b. m. fino a che non passa più nulla: il distillato ammonta a g. 330.

Il residuo insolubile in cloruro di acetile (acido trans Δ_4) viene

([1]) Fu già notato da Astié che l'acido $\Delta_{2,6}$ diidroftalico si separa dalle soluzione acquose alcaline allo stato di sale acido anche in presenza di eccesso d'alcali (Baeyer, Annalen 258). Lo stesso avviene per l'acido ftalico, e la ragione è da attribuirsi alla poca solubilità dei sali acidi (Muthmann e Ramsay, Zeit. f. Krystall., XVII, 76, 1890).

lavato abbondantemente con etere (dopo seccato ammonta a 11 g.) ed i liquidi eterei vengono aggiunti al liquido residuo della distillazione. Da questo liquido si trova all'indomani deposta al fondo molto sostanza cristallina (α) che si separa dal liquido per decantazione e si lava tre volte con etere che viene aggiunto al liquido decantato.

Da questo l'indomani si trova deposta dell'altra sostanza cristallina bianca (β) che vien separata dal liquido come l'α.

La soluzione eterea vien trattata nello stesso modo della porzione 1; in questo trattamento sono occorsi circa gr. 523 di soluzione di carbonato potassico al 26,6 %; il liquido acquoso di questa soluzione è meno colorato di quello della precedente.

Il precipitato ottenuto (C) ammonta a g. 84. I liquidi acquosi di 1 e 2, separati dai precipitati A, B, C si mescolano insieme, e, per evaporazione a b. m. lasciano deporre successivamente le sostanze D, E, F, G, H, J, che rappresentano idroftalati acidi di potassio sempre più solubili mescolati ai sali potassici degli acidi cloridrico ed acetico provenienti dalla decomposizione di parte del cloruro di acetile.

3. La quantità residua di acido grezzo (g. 32,5) vien trattata collo stesso metodo con g. 150-155 di cloruro di acetile. Il residuo non disciolto (acido trans Δ_4) fonde fra 200°-205° ed ammonta a gr. 2. Il liquido per riscaldamento a b. m. dà gr. 80 di distillato. Il liquido residuo, diluito con etere, si tratta con carbonato potassico e se ne ottiene un precipitato (L), un liquido etereo e un liquido acquoso (L').

4. Questa porzione è costituita dai prodotti I, II, III, IV precipitati ulteriormente per concentrazione delle acque madri idroftaliche. Ammonta a g. 58 e vien trattata con g. 180 di cloruro di acetile. Il liquido separato (γ) dal residuo dà per riscaldamento a b. m. 95 g. di distillato; il liquido residuo diluito con etere si tratta con carbonato potassico e si raccoglie il precipitato (M) accanto a un liquido etereo e ad un liquido acquoso (M').

Il residuo γ assai piccolo, è bruno di colore e non fonde. Sciolto in acqua si precipita con acetato basico di piombo. Il sale di piombo, raccolto e lavato sospeso in acqua si tratta con corrente di idrogeno solforato. Dopo 10 giorni il liquido filtrato depone, per concentrazione, una bella sostanza in scagliette lucenti bianche, che ammonta a g. 0,3 e fonde da 203° a 206°.

L'acido trans Δ_4 grezzo totale ottenuto dai 500 g. di anidride ftalica ammonta a g. 27, ossia al 4 8 % dell'acido ftalico adoperato.

I liquidi eterei delle porzioni 1, 2, 3, 4 si uniscono insieme e se ne distilla l'etere a b. m. Del liquido residuo (δ) si parlerà a parte.

Prodotto precipitato (g. 432,5)

- **1.** (g. 200) con cloruro d'acetile a temp. ord.
  - Residuo (g. 14) *acido trans* Δ_4
  - liquido distillato si tratta con etere e con soluz. satura di carbonato potassico
    - Precipitato A
    - liquido acquoso che dopo 1 giorno separa
      - Precipitato B
      - liquid. acquoso
    - liq. etereo
- **2.** (g. 200) con clor. d'acet. a temp. ord.
  - Residuo (g. 11) *acido trans* Δ_4
  - liquido dopo 1 giorno separa
    - sost. cristallina α
    - liquido dopo 1 giorno separa
      - sost. cristallina β
      - liquido trattato come il corrispondente di 1.
        - Precipitato C
        - liquido acquoso
        - liquido etereo
- **3.** (g. 32,5) con clor. di acet. a temp. ord.
  - Residuo (g. 2) *acido trans* Δ_4
  - liquido trattato come il corrispondente di 1.
    - Precipitato L
    - liquido acquoso L'
    - liquido etereo

liquid. acquoso (da B) e liquido acquoso (da C) riuniti, per successive concentrazioni danno i prodotti

- D
- E
- F
- G
- H
- J

Prodotto ottenuto dalle acque madri in 5 porzioni (g. 64,45)

- I, II, III, IV → **4.** (g. 58) con cloruro d'acetile a temperatura ordinaria
  - Residuo bruno γ
  - liquido trattato come il corrispondente di 1.
    - Precipitato M
    - liquido acquoso M'
    - liquido etereo
- V (g. 6,4) vedi prospetto a parte

Trattamento del residuo (δ) *dei liquidi eterei.*

Il liquido denso rimasto lascia separare dopo molto tempo una sostanza cristallina bianca (δ) che comincia a rattrappirsi verso 110° e fonde a poco a poco completamente a 140°. Lasciata solidificare rifonde a 88-140°. Trattata con anidride acetica a caldo non subisce modificazioni sensibili. Frazionando con alcool si ottengono degli aghetti bianchi sottili, lunghi, leggerissimi, che fondono a 135°, e pochi mammelloncini bianchi che fondono tra 138° e 150°; in un'altra capsula aghi con splendore sericeo che fondono a 100° e non decolorano la tintura di tornasole (*acido* $\Delta_{3,5}$ *cis*) ed altra sostanza (traccie) che fonde tra 150° e 200°.

Dall'anidride fondente a 135° si cerca di ottenere la immide colla p-anisidina (trattando a ricadere soluzioni alcooliche di g. 0,342 di anidride e g. 0,28 di p-anisidina) e per evaporazione dell'alcool rimane uno sciroppo che non si riesce a cristallizzare; posto su piatto poroso, dopo molto tempo si presenta finalmen e un po' di sostanza bianca microcristallina che ha reazione acida e fonde a 183° e 185°.

Il liquido decantato da δ tenuto lungamente nel vuoto sopra calce sodata, lascia deporre altra sostanza che, seccata su piatto poroso, fonde tra 110° e 150° (δ').

Il liquido che resta si impasta con polvere di vetro per agevolarne l'essiccamento; ottenuto questo, si estrae la massa con benzolo a mezzo di un estrattore Soxhlet. Dalla soluzione benzolica si ha altra sostanza bianca che fonde a 116°-140° e che unita alla δ' si tratta a freddo per 24 ore con anidride acetica. Nel vuoto si seperano dalla soluzione bianco-verdastra bellissimi cristalli incolori in bastoncini che si rattrappiscono a 85° e fondono a 100°-105.

RESIDUO δ DEI LIQUIDI ETEREI

per successive concentrazioni:

δ (p. f. 110°-140°) con anidride acetica a caldo
→ g. 0,6 (p. f. 120°-140°) frazionando con alcool:
- I: mammell. p. f. 138°-150°; aghi p. f. 135°
- II: sostanza bianca (p. f. 150°-200°); aghi sericei p. f. 100° *acido* $\Delta_{3,5}$ *cis*

δ' (p. f. 110°-150°) g. 0,8

δ'' (p. f. 116°-140°) g. 0,2

(δ' + δ'') con anidride acetica a freddo: cristalli bianchi p. f. 100°-105° *acido* $\Delta_{3,5}$ *cis*

I cristalli bianchi di δ'' e δ''' fondenti a 100°-105° non decolorano la tintura di tornasole.

Trattamento della sostanza α.

Questa sostanza, come si separò, era bianca, cristallina; asciugata tra carta da filtro fondeva a circa 65° rifondendo a 65°-66° dopo solidificazione. Ricristallizzata dall'alcool si separa una prima sostanza α 1 che fonde a 195°. Dal liquido restante, per evaporazione, si hanno due diverse sostanze cristalline: una che fonde tra 92°-95° e l'altra tra 187° e 190°. Questa si riesce a separarla con alcool (α 2), nel liquido alcoolico rimane l'altra parte, che per concentrazione, diviene uno sciroppo e che si secca su piatto poroso in atmosfera di benzolo. Questa (α 3) a 40° fonde in un liquido lattiginoso che si fa limpido a 140°.

Trattata con anidride acetica tutta la sostanza α 1 che ammonta a g. 1,4, se ne ottiene un'altra bianca cristallina che non ha un punto netto di fusione. Operando con solventi ed anidrificanti nel modo che risulta dal prospetto che segue, si ottengono degli acidi fondenti a 173° e altri fondenti a circa 200°, ed un'anidride che fonde esattamente a 79° e che dal benzolo con ligroina si ottiene in bellissimi cristalli lunghi, piatti, raggruppati a rosette. Quest'anidride non dà reazione cromatica cogli alcali.

G. 0,5 di questa sostanza posti in tubo chiuso ed evacuato questo alla pompa, vengono riscaldati per due ore a 225°. La sostanza riscaldata, che si presenta come una massa gialla amorfa, si estrae con benzolo in cui rimane indisciolta soltanto una piccola quantità che fonde a 185°-187°. Dal benzolo si separano prima mammelloncini bianchi fondenti a 174°-176°, poi mammelloni bianchi che fondono da 65° a 67° insieme con scaglie quadratiche bellissime di splendore micaceo che fondono a 70°-71°. Queste due ultime sostanze, solubilissime in benzolo, assieme trattate con p-anisidina in soluzione alcoolica a caldo, danno un prodotto in aghi bianchi, lucenti, fondenti a 96° in un liquido di color giallo-cromo Gli aghi bianchi, riscaldati in tubo di saggio con poco alcool e molta acqua fino a quasi ebollizione, si trasformano in una massa cristallina gialla che fonde a 110°.

Quest'immide corrisponde dunque all'immide Δ_1 (1), perciò

(1) Per le proprietà delle immidi ottenute dalle anidridi idroftaliche con p-anisidina vedi Nota III.

l'anidride fondente a 77° non può essere altro che la Δ_2 tetraidroftalica.

PROSPETTO DELLE OPERAZIONI DI $\alpha 1$ (g. 1,4) (p. f. 195°)

con anidride acetica:
g. 1,3 — p. f. 70°-165°
frazionando con benzolo:

I (p. f. 70°-165°) | II (p. f. 70°-120°) | III (70°-150°) | IV residuo (p. f. 200°-202°)

I, II, III: rifrazionando con benzolo
- con ligroina:
  - I (p. f. 200°-202°)
  - II (p. f. 77°) *anidr.* Δ_2
- residuo III (p. f. 194°) con clor. d'acetile: (p. f. 70°-165°) frazionando con benzolo:
  - con benzina (p. f. 77°)
  - residuo (p. f. 190°)

IV residuo (p. f. 200°-202°) con clor. d'acetile 10 minuti a caldo:
↓
(p. f. 173°) con clor. d'acetile 2 ore a caldo: (p. f. 173°)

I (p. f. 200°-202°) ↓ e con benzina (p. f. 77°) e residuo (p. f. 190°):
si scalda a 225° in tubo chiuso 2 ore:
si estrae con benzolo:
- 1° sep. (p. f. 174°-176°)
- 2° sep.
- residuo: (p. f. 185°-187°)

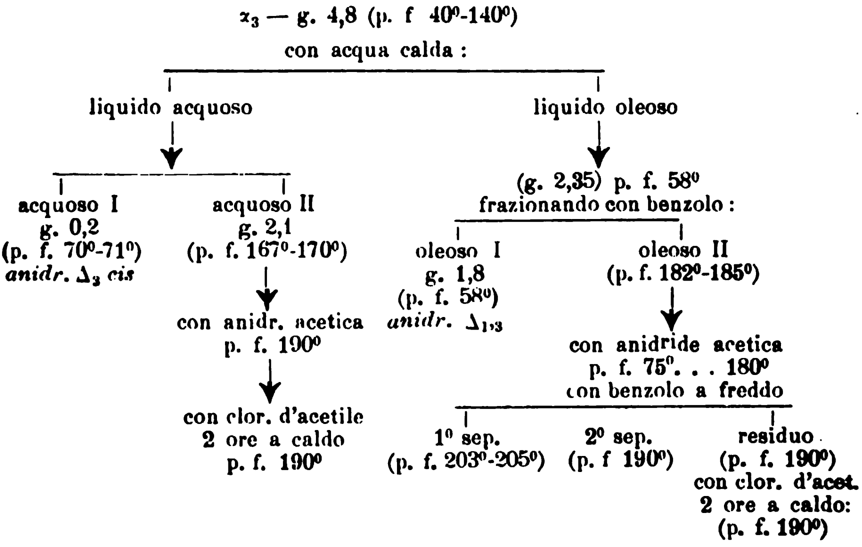
1° sep. e 2° sep.: mammelloni (65°-67°), scaglie quadrat. (70°-71°)
con p-anisidina:
↓
immide p-metossifenil Δ_1 tetraidro

La sostanza α_2 che ammonta a g. 1,55 vien trattata con anidride acetica a caldo per 10 minuti; il prodotto ottenuto fonde da 71° a 190°. Tentando di frazionarlo si ottengono sostanze con alti punti di fusione: pare però che trattando con cloruro di acetile si riformi l'anidride. Le operazioni sono esposte nel seguente prospetto:

α_2 2 (p. f. 187°-190°)
con anidride acetica a caldo:
↓
g. 1,4 di sostanza bianca (p. f. 71°-190°)
frazionamento con benzolo:
- con ligroina:
  - I (p. f. 200°-202°)
  - II (p. f. 195°-197°)
  - III (p. f. 177°)
- residuo IV (p. f. 202°) con cloruro d'acetile 2 ore a caldo:
  ↓
  p. f. 77°. . . 155°

La sostanza α_3 (g. 4,8) fondente da 40° a 140° si tenta di scioglierla in acqua. A caldo non si scioglie completamente ma una parte di essa si rapprende al fondo della bevuta in un liquido denso oleoso che si cerca di separare dallo strato acquoso. Da quello vien separata una sostanza cristallina bianca (g. 0,2) fondente a 70°-71° (*anidride* Δ_3 *cis tetraidro*); dal restante liquido per evaporazione si ha dell'altra sostanza che malgrado i trattamenti con anidride acetica e con cloruro di acetile, rimane con alto punto di fusione (190°).

Dal liquido oleoso, diluito con alcool, si separa una sostanza microcristallina, bruna che fonde a 58° ma non completamente. Con benzolo si riesce a separare nettamente l'anidride fusibile a 58° (*anidride* $\Delta_{1,3}$ *diidro*), mentre il resto, malgrado i trattamenti con anidride acetica e cloruro di acetile rimane con punto di fusione elevato.



Sostanza β.

Essa fondeva a 195° ed ammontava a g. 3,7. Trattata tutta a caldo per 10 minuti con anidride acetica, vi si scioglie completamente dando una soluzione color giallo-chiaro da cui si depongono, in tre riprese, g. 3,3 di sostanza gialletta cristallina fondente tra 70° e 160°. Frazionando con benzolo a freddo si separano una prima soluzione β I ed una seconda β II dal residuo insolubile β III.

Da β I con benzina si separano bellissimi cristalli a lance fondenti a 77°, poi altre sostanze più o meno pure.

Da β II invece con benzina si ottengono poche sostanze con alto punto di fusione.

Il residuo β III, trattato con cloruro di acetile per due ore a caldo, dà dell'anidride a 77° ed altri acidi con elevato punto di fusione.

g. 3,7 — β — (p. f. 195°)
a caldo con anidride acetica gr. 3,3 (p. f. 70°-160°)
frazionamento con benzolo a freddo:

β I: con benzina

β I, 1	β I, 2	β I, 3	β I, 4	β I, 5
g. 0,17 (p. f. 77°) *anidr.* Δ_2	(p. f. 140°) con anidr. acet. (p. f. 195°-200°)	sostanza bianca p. f. 75° ↓ gialla non solubile in alcool: p. f. 160° ↓ bianca solubile in alcool: p. f. 190°-195°	(p. f. 70°)	(p. f. 185°-190°)

β II: con benzina
(p. f. 157°), (165°-175°)
frazionando di nuovo con benzolo

con ligroina: aghi 175°-190° polvere 190°	non solubile p. f. 190°

residuo: β III
con clorнro d'acetile per due ore a caldo

aghi p. f. 77°: con benzolo	β III, 3 p. f. 193°

β III, 1 mammelloni p. f. 77° *anidr.* Δ_2	β III, 2 residuo p. f 196°-198°

Trattamento dei sali potassici con acetato di piombo ed idrogeno solforato.

I precipitati A B, C, D, E, F, G, H, J, L, M, ottenuti nelle operazioni precedenti vengono trattati con acetato basico di piombo (densità 1,37). Per A si aggiunge la soluzione di acetato, ma non fino a precipitazione completa, di modo che il liquido conserva ancora la reazione acida; si separa l'abbondantissimo precipitato filtrando alla pompa e lo si indica con A'. Il filtrato si satura con soluzione di acetato ed il precipitato ottenuto si indica con A". Per gli altri si fa una sola precipitazione fino a reazione alcalina. Per

L ed M non si opera sul solo idroftalato di potassio precipitato, ma si tratta con acetato il precipitato assieme al corrispondente liquido acquoso.

I sali di piombo così ottenuti, accuratamente lavati, si sospendono in acqua distillata e si sottopongono all'azione di una moderata corrente di acido solfidrico. Mano a mano che le soluzioni si saturano, vengono filtrate alla pompa, i precipitati si rimettono sospesi in nuova acqua e si sottopongono a nuova azione di idrogeno solforato. Queste operazioni si ripetono finchè il precipitato per ulteriore trattamento col gas solfidrico, non cede più sostanza all'acqua, finchè cioè esso è costituito unicamente da solfuro di piombo.

I filtrati (contrassegnati con numeri romani) si svaporano lentamente a b. m., ed operando per cristallizzazioni frazionate (contrassegnate con cifre arabiche) si separano sostanze dei più svariati aspetti cristallini e diverse per punti di fusione, come risulta dal seguente prospetto:

PROSPETTO DELLE OPERAZIONI CON ACETATO DI PIOMBO ED IDROGENO SOLFORATO

A'

in soluzione acida

	quantità g.	p. f.
A' I 1	10,8	173-175°
» I 2	5,0	id.
» I 3	19,5	250°
» II 1	9,6	1[illegible]0°
» II 2	4,9	185°
» III 1	6,2	185-190°
» III 2	4,0	id.
» III 3a	2,4	164-170°
» III 3i	0,5	inf.
» III 3b	0,1	155-170°
» IV 1	5,0	195°
» IV 2	2,0	170 180°
» V 1	16,0	208°
» V 2	4,3	180°
» VI 1	9,3	195-202°
» VI 2	0,5	200°
» VI 3	0,5	sciropp.
» VII	6,6	200 202°
» VIII	6,0	200-203°
» XI	1,2	195 198°
A' tot.	114,4	

A''

in soluzione alcalina
pochi cgr. di cristalli

B

	quantità g.	p. f.
B I 1	1,4	185°
» I 2	0,2	170-175°
» II	14,5	190-194°
» III 1	2,4	191-196°
» III 2	0,4	184-190°
B tot.	18,9	

C

	quantità g.	p. f.
C I 1	10,6	190-195°
» II 1	1,2	194-198°
» II 2	0,2	185-190°
C tot.	12,0	

D

	quantità g.	p. f.
D I 1	1,1	190°
» I 2	1,1	180°
» II 1	9.9	193°
» II 2	2,0	175°
» II 3	0.4	160°
» III 1	7,4	195-200°
» IV 1	0,8	182 183°
» IV 2	1,4	174-180°
» V 1	4,2	200-202°
» V 2	1,1	200°
» VI	0,85	199-200°
D tot.	30,35	

E

	quantità g.	p. f.
E I 1	5,3	infus
» II 1	8,2	181°
» II 2	2,7	171-177°
» II 3	0,4	157-163°
» III 1	3,3	188-191°
» III 2	0,6	184-188°
» IV	1,4	200°
E tot.	21,9	

F

	quantità g.	p. f.
F I 1	5,0	190°
» I 2	0,1	infus
» I 3	3,2	195°
» I 4	0,5	170°
» I 5	0,8	165-170°
» II 1	0,8	192°
» II 2	4,8	192-195°
» II 3	0,5	infus.
» III 1	2,4	191-192°
» III 2	1,0	163-186°
» IV	1,4	186-190°
F tot.	20,5	

G

	quantità g.	p. f.
G I 1	1,0	infus.
» I 2	0,4	id.
» I 3	0,9	180-185°
» II 1	4,6	185-190°
» II 2	0,4	164-170°
» III	1,3	188-190°
» IV	0,5	164°
G tot.	9,1	

H

	quantità g.	p. f.
H I 1	1,2	183-185°
» I 2	1,2	173-175°
» II	0,8	185-189°
H tot.	3,2	

J

	quantità g.	p. f.
J I 1	6,0	162-166°
» I 2	0,7	165-167°
» II 1	2,7	177-190°
» II 2	0,3	infus.
» III	0,4	167-170°
J tot.	10,1	

L

	quantità g.	p. f.
L I 1	6,9	183-187°
» I 2	1,2	162-165°
» I 3	0,7	155-160°
» II 1	3,2	186-190°
» II 2	0,6	165-170°
» III	2,8	193-195°
» IV	0,7	155-158°
L tot.	16,1	

M

	quantità g.	p. f.
M I 1	5,8	193-195°
» I 2	7,6	182-187°
» I 3	0,1	163-165°
» I 4	0,4	150-157°
» II 1	9,0	193°
» II 2	0,2	infus.
» II 3	2,7	180-190°
» III 1	4,0	201-204°
» III 2	0,7	183°
» IV 2	2,0	200°
» V	0,25	188°
M tot.	32,75	

Totale acidi separati g. 289,30

Di questi prodotti così ottenuti vennero studiati quasi tutti quelli di A', eccettuando B, C, D perchè evidentemente contengono sostanze analoghe a quelle di A', di E, F, G, vennero presi in considerazione quelli con punto di fusione più basso perchè gli altri corrispondevano ai già studiati; H ed J furono studiati per intero perchè provenienti da idroftalati di potassio più solubili, ed M pure interamente perchè rappresenta i prodotti delle acque madri.

Generalmente nello studio si partì da un gramma della sostanza, ricorrendo a quantità maggiori solo quando le esigenze di un piú spinto frazionamento lo richiesero. Qui appresso sono esposte brevemente le principali operazioni ed osservazioni praticate per ogni prodotto.

Sostanze A'.

A' I. 1. Bianchiccio, microcristallino con p. f. 173°-175°. Se ne scioglie un g. a caldo in 3 g. di anidride acetica: la soluzione giallo-ranciata [1] dà sostanza un po' colorata in rossiccio che fonde a 179°-180°. Un altro g. trattato con 6 g. di cloruro di acetile a caldo per 2 ore vi si scioglie e dà cristalli bianchi p. f. 71°-180°. Questi, frazionati con benzolo, in parte si sciolgono; dalla soluzione precipitano con benzina cristalli bellissimi aciculari, p. f. 77° ed altri non puri, p. f. 77-120°. Il residuo fonde tra 185-190°.

A' I, 3. Sostanza un po' colorata che fonde verso 250°. Un g. non si scioglie completamente a caldo in anidride acetica. Il residuo è bianco, non fonde ancora a 275° e ammonta a g. 0,2. Dalla soluzione rossa cristallizza sostanza color gialletto sporco, p. f. 140°, che trattata con alcool non vi si scioglie completamente, dando dalla soluzione polvere dello stesso colore che fonde a 228° ed un residuo che non fonde a 275°.

10 g. della sostanza A', I, 3 vien trattata (assieme a quella che fondeva a 228°) con 3 volte e mezzo di cloruro d'acetile a temperatura ordinaria; dopo 48 ore si separa la soluzione *a* dal residuo. Questo trattato con altro cloruro d'acetile per un'ora a caldo dá

[1] Per brevità indichiamo qui che tutte le soluzioni in anidride acetica e in cloruro d'acetile furono lasciate sempre svaporare a temperatura ordinaria in essiccatore a vuoto o su calce sodata: le soluzioni in benzolo, o in benzolo e benzina, coperte con carta velina, furon lasciate svaporare all'aria.

la soluzione *b*; il residuo, piuttosto abbondante, non fonde ancora a 275°. La soluzione *a* seccata su calce sodata nel vuoto abbandona sostanza fusibile fra 160° e 180°. La soluzione *b* dá sostanza con egual comportamento di fusione. La sostanza ottenuta da *a* si riprende con benzolo a caldo, ne rimane un abbondante residuo fusibile a 180°, dalla soluzione con benzina si ha una *1ª separazione* che frazionata nuovamente dà in tutte tre le frazioni ciuffi di cristalli di colore leggermente paglierino che fondono a 130° e sostanza aghiforme bianca arrampicata alle pareti, fusibile a 125°. Una *2ª separazione* è costituita da cristalli tabulari fondenti da 125° a 130°, da altri alle pareti fusibili da 120° a 125°, e da massa gialliccia che fonde da 125° a 150°; una *3ª separazione* di cristalli gialletti che fondono a 128°, l'ultima (*4ª*) dà pochi cristallini gialletti fondenti a 130° e mammelloncini bianchi fusibili a 110°.

Tutti i prodotti fondenti da 125° a 130° riuniti assieme e ricristallizzati mediante benzolo e benzina danno due prodotti dello stesso aspetto e carattere, sono ciuffi di cristalli di color giallo paglierino, tabulari, che si rattrappiscono a 126° e fondono a 129°.

Per investigare la natura di questa sostanza fu prima studiato il suo comportamento col permanganato, seguendo il metodo già indicato nella I e IV di queste Note.

G. 0,0586 di sostanza vennero sciolti a caldo in 25 cm^3 di acqua distillata addizionata di cm^3 0,8 di idrato sodico $^N/_{10}$. Raffreddato poi il liquido venne titolato col permanganato all'1 $^0/_{00}$.

Permanganato adoperato cm^3 1,1 Tempo trascorso 5'

Lo stesso saggio fatto su 25 cm^3 della stessa acqua addizionata di cm^3 0,8 di idrato sodico $^N/_{10}$ rimase colorato per oltre 20' con una sola goccia di permanganato, un altro saggio fatto colle stesse quantità di acqua e alcali, ma sciogliendovi g. 0,0586 di anidride ftalica, rimase colorato con una sola goccia di permanganato oltre 5'.

Dal suddetto comportamento risulta che la sostanza fusibile a 129° dev'essere un'anidride idroftalica con almeno un legame olefinico, ma più probabilmente con due. Bollita per $^1/_4$ d'ora in soluzione alcoolica con p-anisidina in proporzioni equimolecolari dà un liquido di color giallo chiaro da cui si separano dapprima aghetti lunghi gialli fusibili a 162°, in seguito invece cristalli bianchicci fondetti intorno a 145°.

La sostanza in esame sarebbe dunque costituita da cristalli misti di anidride ftalica e *anidride* $\Delta_{1,4}$, *diidroftalica* con prevalenza di quest'ultima (1); la prima (p. f. 128°) abbassa il punto di fusione della seconda (135°), mentre la presenza dell'immide ftalica (p. f. 162°) innalza quello dell'immide $\Delta_{1,4}$ (p. f. 141°).

A' II, 1. Piccoli cristalli bianchi, p. f. 100°. Se ne trattano g. 8,9 con il triplo di anidride acetica a caldo. Dalla soluzione gialletta cristallizzano al fondo della capsula bellissimi cristalli bianchi in prismetti lunghi aggruppati, p. f. 70°-71° ed all'orlo ciuffetti di cristalli rossicci p. f. 59°-60°. Si separa in parte meccanicamente ed il resto con benzolo, ottenendo così le due *anidridi* Δ_3 *cis tetraidro* e $\Delta_{1,3}$ *diidroftalica* (2).

A' II, 2. Sostanza bruna p. f. 185°. G. 1 non si scioglie completamente in 4 g. di anidride acetica a caldo. Il residuo (g. 0,16), non fonde a 275°; dalla soluzione si ha per essiccamento polvere giallo-sporco (g. 0,6) con p. f. 230°.

Un altro g. nemmeno si scioglie completamente bollendo due ore in 6 g. di cloruro di acetile. Si hanno g. 0,3 di residuo che non fonde a 275° e dalla soluzione g. 0,5 di anidride p. f. 81°-82°. Questa trattata con g. 0,41 di p-anisidina si resinifica in gran parte dando poche scagliette rossiccie che fondono a 195°.

Tutta la sostanza residua (g. 2,9) vien trattata a caldo per un'ora con g. 10 di cloruro d'acetile. Ciò che non si scioglie non fonde a 275°. La soluzione rossiccia, svaporata nel vuoto, dà una sostanza vischiosa che si secca su piatto poroso e fonde da 160° a 180°. Questa si estrae con benzolo a freddo; il residuo fonde tra 180° e 190° e dalla soluzione benzolica, precipitando con ligroina, si ottengono pochi cristalli aciculari gialletti a cuneo che fondono da 123° a 125°.

A' III, 3. Bianca e fondente a 163°-164° (g. 3,0). In benzolo se ne scioglie pochissima (*b*) che cristallizza con p. f. 155°-170°. Il residuo trattato con alcool si scioglie in buona parte. Ciò che non

(1) L'anidride $\Delta_{1,4}$, non è stata ancora esaminata cristallograficamente e non si possono quindi far raffronti di morfotropia colla ftalica, ma secondo Villiger c'è relazione tra le proprietà cristallografiche dei corrispondenti acidi (Zeit. f. Krystall., XXI, 352, 1893).

(2) Questa porzione di anidride $\Delta_{1,3}$ fu quella usata per preparare l'anidride $\Delta_{2,5}$ di cui trattai nella IV Nota (G. Abati).

passa nell'alcool, a 275° non fonde ancora. Dall'alcool cristallizza sostanza bianco-rossiccia (*a*) che fonde a 164°-170°.

G. 1 di quest'ultima non si scioglie completamente a caldo in anidride acetica; il residuo non fonde e dalla soluzione rossa si concentra una sostanza sciropposa che, seccata su piatto poroso, dà polvere bruno-gialliccia fondente a 220°.

La sostanza residua (g. 1,4) vien trattata con anidride acetica a freddo. Dopo 24 ore si separa la soluzione rossiccia dalla parte non disciolta; questa non fonde a 275°, quella si concentra in una massa sciropposa che vien seccata su piatto poroso e fonde da 200° a 210°.

A' IV, 1. Cristalli bianchi fondenti a 195°. Solubilissimi a caldo in anidride acetica dando soluzione incolore: da g. 1 di acido si hanno g. 0,83 di tavole cristalline bianche p. f. 77° (*anidride* Δ_2).

A' IV, 2. Sostanza bruna p. f. 170°-180°. G. 1 non si scioglie completamente a caldo in anidride acetica. Il residuo a 275° non fonde ancora. Dalla soluzione si separano g. 0,85 di grosse scaglie cristalline fondenti a 59°.

A' V, 1. Cristalli prismatici, bianchi translucidi, p. f. 208°. 1 g. si scioglie presto a caldo in anidride acetica dando soluzione incolore da cui cristallizza sostanza gialletta che fonde tra 60°-190°. Se ne trattano con anidride acetica altri g. 13,80 che danno g. 12,65 di prodotto mentre teoricamente a g. 13,8 di acido corrispondono g. 12,34 di anidride. La parte cristallizzata all'orlo della capsula in ciuffi un po' colorati comincia a fondere parzialmente a 80° e finisce a 200°. La parte in fondo ben cristallizzata in bastoncini piatti e puri fonde a 79°-80°. Si separa la maggior parte di questa meccanicamente, il resto unito col prodotto del primo gramma si tratta con benzolo a freddo. Ciò che non si scioglie in questo solvente fonde a 200°. La soluzione benzolica si precipita con benzina: cristallizza prima altra anidride fondente a 79°80°; poi per evaporazione completa del solvente si ha poca anidride a 79°-80° mista con l'acido che fonde a 200°.

La parte non disciolta in benzolo si tratta con cloruro di acetile due ore a caldo: se ne ottengono aghetti bianchi che fondono da 77° a 78° misti ad altra sostanza un po' colorata. L'anidride fusibile a circa 78° vien caratterizzata come Δ_2 riscaldandola in tubo rarefatto per 2 ore a 225°. La massa ottenuta non ha un punto di

fusione netto, cominciando a rammollire a 58°; ripresa con benzolo e frazionata con benzina dà un primo separato col p. f. a 190°-200° (acido Δ_2 inalterato) ed un secondo in bei cristalli prismatici uniti a rosetta, debolmente paglierini, dell'odore caratteristico dell'anidride Δ_1 e fondenti a 70°-71°. Tentando di frazionare l'anidride fondente a 78° con benzolo, se ne ottiene di nuovo una sostanza acida con punto di fusione intorno a 200°. L'*anidride* Δ_2 *tetraidro* mostra così una spiccatissima tendenza a passare allo stato di acido, sottraendo, anche a freddo, acqua dall'ambiente in cui si trova sciolta.

A' V, 2. Massa rossiccia, p. f. 180°. Un g. non si scioglie completamente a caldo con anidride acetica, il residuo non fonde; la soluzione si concentra in uno sciroppo che si secca su piatto poroso in una polvere bianco sporco che fonde a 180° ed ammonta a g. 0,25.

A' VI, 1. Cristalli bianchi fondenti tra 195° e 202°. G. 1 in anidride acetica a caldo dà una soluzione di colore giallo paglierino, da cui si separano g. 0,9 di bellissimi cristalli bianchi in tavole ed aghetti fondenti a 78° (*anidride* Δ_2).

A' VI, 3. Concentrando le acque da cui si era separato A' VI, 2 si ebbe un liquido denso rossiccio che non si riuscì in nessun modo a seccare nè sopra acido solforico nè su calce sodata, anche dopo lunghissimo tempo. Questo sciroppo che ammonta a poco più di g. 0,5, rosso, si tratta con anidride acetica a caldo per 10 minuti e non vi scioglie completamente lasciando un lieve residuo bianco non fusibile a 275°. Concentrando il filtrato si torna ad avere lo stesso sciroppo rosso che non si giunge a seccare nemmeno questa volta. Trattato come se fosse tut a anidride (che ammonta a g. 0,536) con g. 0,4396 di p-anisidina a caldo in alcool, per concentrazione della soluzione alcoolica si ha ancora uno sciroppo che mediante benzolo e benzina si trasforma in mammelloncini bruni. Su piatto poroso non si seccano, ma si fanno più densi. Così ridotta la sostanza, vien sciolta in benzolo di nuovo e precipitato con benzina e se ne ottiene infine una polvere bianchiccia cristallina che fonde a 160°-165°. (L'immide p-metossifenil $\Delta_{3,5}$ *cis diidroftalica* fonde a 160°).

A' VIII. Cristalli bianchi, (200°-205°). Un g. con anidride acetica a caldo dà una soluzione incolore da cui si separa g. 0,8 di sostanza cristallina bianchiccia che fonde a 72°-74°.

A' IX. Tutta la sostanza, che è bianco-rossiccia, fonde a 195°-198° ed ammonta a g. 1,2, vien trattata a caldo 10 minuti con anidride acetica. Non vi s scioglie completamente ed il poco residuo non fonde a 275°. Dalla soluzione si separa una massa giallo-ranciata cosparsa di cristallini aciculari sericei, p. f. 78°-84°. Ammonta ad un g. e con gli alcali non dà reazione cromatica.

Sostanze E, F, G, H.

E, II, 2. Mammelloni grigi con p. f. 171°-174°. G. 1 di sostanza si polverizza finamente e in una bevuta si copre con anidride acetica. Lasciata per 36 ore a temperatura ambiente non è completamente sciolta; il residuo, che fonde a 190°, viene trattato a caldo 10 minuti con altra anidride acetica che lo scioglie e dalla soluzione si ottiene per evaporazione sostanza bianchiccia che fonde da 84° ad 86°.

La soluzione ottenuta a temperatura ordinaria lascia per evaporazione una sostanza un po' colorata che si rammollisce ad 85° e fonde a 100°-104°. Quest'anidride venne fatta reagire con p-anisidina in quantità equimolecolari sciolte in alcool, facendo bollire per $^1/_4$ d'ora. Nella reazione il liquido si colora in bruno; dopo raffreddamento e per aggiunta di piccola quantità di acqua si separa sostanza bruna fusibile a 154°-160°, ulteriormente si separano cristallini pure un po' scuri che rammolliscono a 155° e fondono a circa 160°. Tali caratteri corrispondono all'immide dell'*acido* $\Delta_{3,5}$ *cis diidroftalico.*

F, I, 3. Mammelloni grigio-scuri fondenti a 195°. 1 g. si scioglie a caldo nel triplo di anidride acetica; dalla soluzione rosso-bruna cristallizzano mammelloni cosparsi di cristallini. La sostanza fonde torbida a 73° si fa limpida a 140°. Un primo tentativo di frazionamento non dà alcun successo.

F, I, 5. Polvere grigio di ferro con p. f. 165°-170°. Ammonta a g. 0,8 e si tratta tutta a temperutura ordinaria con anidride acetica che anche dopo 36 ore non la scioglie completamente. Il residuo non fonde ancora a 275°. La soluzione, svaporata, lascia una massa bruna che fonde a 165°-170°.

F, III, 2. Scaglie leggiere un po' colorate che ammontano a g. 1, e fondono tra 163° e 166°. Polverate si trattano a temperatura ordinaria con anidride acetica. La soluzione, ottenuta com-

pletamente in 24 ore, lascia per evaporazione una sostanza microcristallina che fonde a 95°-100° (*acido* $\Delta_{3,5}$ *cis*).

G, I, 3. Scagliette bianchiccie p. f. 180°-185° (g. 0,9). Con anidride acetica a freddo non si scioglie completamente dopo 36 ore: il residuo non fonde a 275° e la soluzione svaporata lascia mammelloni che fondono a 100°-105° (*acido* $\Delta_{3,5}$ *cis*).

G, II, 2. gr. 0,4 di sostanza microcristallina, quasi nerastra, p. f. 164°170°, che, polverata, si scioglie completamente in 24 ore in anidride acetica. Dalla soluzione si ottiene sostanza bruna che fonde tra 150° e 160°.

G, III. Fogliette lievemente colorate, p. f. 188°-190°. Tutta la sostanza che ammonta a g. 1,3 vien trattata a caldo per 10 minuti con anidride acetica e vi si scioglie. La soluzione gialletta per evaporazione lascia una sostanza che fonde da 160°-175°.

G, IV. Polvere bianco-gialletta che fonde a 164° ed ammonta a g. 0,5; polverata si scioglie a freddo in 24 ore nell'anidride acetica, lasciandovi pochissimo residuo non fusibile a 275°. Il filtrato per essiccazione lascia sulle pareti della capsula una sostanza aghiforme bianchiccia che fonde tra 100°-135° ed al fondo mammelloni dello stesso colore che fondono a 100-150°.

H, 1, 1. Microcristallina, p. f. 183-185. Ammonta a grammi 1,2 e vien trattata a caldo col triplo di anidride acetica. Dalla soluzione si separa sostanza un po' colorata che fonde tra 175°-177°.

H, 1, 2. Più chiara della precedente, con p. f. 173°-175°, ammonta a g. 1,2 e vien trattata a freddo con anidride acetica che la scioglie completamente in 24 ore. Per evaporazione si ottiene una massa cosparsa di bellissimi aghetti splendenti che si fa molle verso 100° comincia a fondersi verso 160° ed è completamente fusa a 180°. Trattata questa sostanza con anidride acetica a caldo per 10 minuti si ottiene una sostanza in mammelloni fondenti a 160°-175°.

H, II. Gr. 0,8 di piccoli cristalli colorati che fondono tra 185°-189°. Pel solito trattamento con anidride acetica a caldo si ottiene una sostanza che si fa molle a 70° ma fonde soltanto a 165°-185°.

Sostanze J.

J, I, 1. Piccoli cristalli con p. f. 162°-166°. G. 1 di sostanza polverizzata si tratta per 24 ore a freddo con anidride acetica. Dalla

soluzione giallo-ranciata si separano piccoli mammelloni che a 110° si fanno molli e poi fondono a poco a poco fino a 160°.

La sostanza residua (g. 6) assieme alla già esaminata, polverizzata bene, si tratta per 24 ore a temperatura ordinaria con anidride acetica dove si scioglie completamente. Per evaporazione nell'essiccatore si ottiene una massa che, come si era prima osservato, rammollisce a 110° e fonde completamente a 160°.

Estratta a caldo con benzolo si ha un residuo che fonde da 180° a 200°; dalla soluzione benzolica con benzina si ottiene un *1° separato* costituito da sostanze di diverso aspetto, la sostanza arrampicata alle pareti (*a*) fonde da 125° a 150°, la massa mammellonare gialletta al fondo del becher (*b*) rattrappisce a 125° e fonde completamente da 155° a 165° al fondo vi sono dei cristalli aciculari bianchi fondenti da 125° a 130° e di cristalli dello stesso aspetto e collo stesso punto di fusione s'è formata una corona all'orlo del liquido primitivo (*c*). Il *2° separato* ottenuto dall'acqua madre del primo, è costituito in parte da cristalli incolori lunghi fondenti a 128° (*d*), caratterizzati per *anidride ftalica* ([1]), e da cristallini più minuti col p. f. da 115 a 125° (*e*).

Si riprende con benzolo a freddo la corona di cristalli *c*, e decantato il liquido si tratta il residuo collo stesso solvente a

([1]) Alcuni di questi cristalli, che già per il punto di fusione si sospettava fossero di anidride ftalica, essendo abbastanza ben formati si dettero a misurare cristallograficamente al Dott. F. Zambonini. Contemporaneamente cercammo di preparare dei cristalli nelle stesse condizioni (dal benzolo e benzina) con dell'anidride ftalica di Kahlbaum. Alcuni tentativi non riuscirono, si formavano lunghi fasci di aghi, infine si potè ottenere una cristallizzazione soddisfacente.

I risultati riferitici dal Dott. Zambonini sono i seguenti:

Cristalli d: si presentano sotto forma di esili tavolette secondo $\{010\}$, limitate da $\{110\}$ e $\{011\}$; nè Bodewig (Zeit. f. Krystall., V. 556), nè Wiik (ibidem, XVII, 432) avevano osservato cristalli tabulari secondo il clinopinacoide. Secondo i detti osservatori l'anidride ftalica presenta un habitus cristallografico variabilissimo.

Gli angoli misurati sono in buon accordo con quelli dedotti dalle costanti di Bodewig (a: b: c = 0,55488: 1: 0,41729).

Angoli misurati: $(110):(1\bar{1}0)$ = 58°,15' (circa) calcolati: 58°,3'

$(011):(0\bar{1}1)$ = 45°,16' 45°,18'

Anidride ftalica di Kahlbaum (dal benzolo e benzina): in questi cristalli come nei precedenti, $\{010\}$ è fortemente esteso. Questi cristalli, però sono molto più allungati dei precedenti secondo l'asse c.

caldo; la sostanza rimasta insubile dopo quest'ultimo trattamento fonde a 175°-180° dalle soluzioni si hanno diversi separati fra cui uno di cristalli gialletti e trasparenti con p. f.: 130°. Tutto il resto del 1° separato viene pure trattato nello stesso modo con benzolo, si ha un residuo insolubile col p. f. a 168°-170° e dalle soluzioni cristalli gialletti che a 128° si ratrappiscono e fondono a 130°.

Quest'ultima sostanza vien fatta reagire con p-anisidina in proporzioni equimolecolari facendo bollire per $^1/_4$ d'ora a ricadere la miscela delle soluzioni alcoliche dell'anidride e dell'anisidina. Durante la reazione il liquido assunse una bella colorazione giallo-chiara. Dopo raffreddamento e per aggiunta di un pò d'acqua si separarono dopo qualche tempo pochi aghi gialli, lunghi e sottili, fusibili a 162° crratteristici dell'immide ftalica; separati questi, per lenta evaporazione del liquido a temperatura ordinaria si separarono dapprima dei cristalli bianchicci col p. f. 146, in seguito altri cristalli dello stesso aspetto fondenti 145°-148°.

Si è quì davanti allo stesso caso offerto dal prodotto A, I, 3a, (1° separ.). Le sostanze che fondono intorno a 130° sono costituite precipuamente da *anidride* $\Delta_{1,4}$ *diidroftalica* mista a piccole quantità di anidride ftalica difficilmente allontanabili, e che producono un abbassamento del punto di fusione dell'anidride e un innalzamento di quello dell'immide.

J, I, 1 (g. 6) p. f. 162-166°

con anidride acetica a temperatura ordinaria: p. f. 110-160°

frazionata con benzolo

residuo (p. f. 180-200°) — soluzione

soluzione: 1° separato — 2° separato

1° separato: *a* (125-130°) — *b* (125-160°) — *c* (125-130°) con benzolo

a e *b* con benzolo: residuo (168-170°) — soluzione

soluzione: 1° (128-130°) — 2° (128-130°) (*anidr.* $\Delta_{1,4}$ *diidroftalica*)

c con benzolo: residuo (168-170°) — soluzione

soluzione: 1° sep. (123-125°) — 2° sep. (130-145°) — 3° sep. (130) — 4° sep. (120-130°)

2° separato: *d* (128°) (*anidr. ftalica*) — *e* (11

J, I, 2. La sostanza, in mammelloni che fondono a 165°-167°, ammonta a gr. 0,7 e si tratta a freddo con anidride acetica. La soluzione si concentra in uno sciroppo che seccato su piatto poroso

dà una polvere che fonde a 165°-178°. Trattata con altra anidride acetica a caldo fonde a 155°-165°.

J, II, I. Mammelloni bruni con p. f. 177°-190°. Un g. di sostanza, polverizzata finamente, non si scioglie completamente entro 6 ore in anidride acetica a temperatura ordinaria. Dalla soluzione per essicamento si ha polvere che fonde da 160° a 180° e che trattata a caldo con altra anidride acetica fonde a 110°. Il residuo trattato separatamente a caldo con anidride acetica dà sostanza che fonde a 164°-180°.

J, III. Cristalli bianchi che fondono da 167° a 170°; ammonta a g. 0,4 e si scioglie in 24 ore a temperatura ordinaria in anidride acetica. Per evaporazione si ottiene sostanza di color bianco sporco che fonde da 160° a 175° e trattata a caldo con anidride acetica 10 minuti dà cristalli aciculari che a 100° fondono in un liquido opalescente che si rende limpido a 112° (*acido* $\Delta_{3,5}$ *cis diidro*).

Sostanze L.

L, I, 2. Mammelloni bianchi fondenti da 162° a 165° e aghetti bianchi lucenti non fusibili sino a 275°. L'intera sostanza g. 1,2) trattata a temperatura ordinaria con anidride acetica per 24 ore lascia un residuo infusibile sino a 275°; dalla soluzione giallo-paglierina si ottiene una massa formata da sostanza gialletta mista con aghetti filiformi bianchi. La massa si rattrappisce a 80°, comincia a fondere a 100° e fonde completamente a 140°. Estratta a caldo con benzolo, rimane del residuo che fonde a 190°-195°; dalla soluzione mediante benzina si ha:

1° separato: sostanza fondente a 180°-200°.
2° id. rosette di cristalli aciculari fondenti a 116°-118°.
3° id. cristalli rombici fondenti da 95° a 101°.

L, I, 3. Sostanza grigia, microcristallina con p. f. a 155°-160° sommante a g. 0,7. Trattata 24 ore a temperatura ordinaria con anidride acetica non si scioglie completamente. Il residuo è infusibile sotto 275°; concentrando la soluzione si hanno mammelloncini vischiosi che seccati su piatto poroso presentano il p. di fusione a 100°-110°.

L. II, 2. G. 0,6 mammelloni scuri fondenti a 165°-170°. Dopo 22 ore la sostanza si è completamente sciolta a temperatura ordinaria in anidride acetica. Dalla soluzione rosso-bruna si ottiene so-

stanza dello stesso colore che si rattrappisce a 80°, comincia a fondere a 100° e fonde completamente a 150°. In benzolo a caldo si scioglie quasi interamente tranne poca sostanza resinosa; la soluzione con benzina dà 1° separato: sostanza bianchiccia fondente da 160° a 175°; 2° sep., cristalli grossetti a lancia, debolmente paglierini e fondono da 127° a 129, 3° sep.: sostanza in piccoli mammelloni fondenti a 170°-180°, 4° sep.: cristalli fondenti a 120°-122°, 5° sep.: tavole rombiche trasparenti, p. f. 95°-100°.

L, IV, 1. Sostanza bruna fondente tra 155° e 158° (g. 0,7). Trattata tutta 24 ore a temperatura ordinaria con anidride acetica vi si scioglie quasi interamente meno un po' di residuo infusibile sotto 275°. Svaporata su calce sodata si ha massa grigia che seccata su piatto poroso fonde da 155° a 160°.

Sostanze M.

M, I, 1. Mammelloni lenticulari e cristalli prismatici con p. f. 193°-197°. Se ne tratta un g. a caldo con anidride acetica per 10 minuti. Evaporando la soluzione si ottiene una sostanza a rami mista a cristalli aciculari. Essa si fa molle a 70° e finisce di fondere a 165° ed ammonta a g. 0,8. Trattata a freddo con benzolo si scioglie parzialmente; dalla soluzione con benzina si ottengono rosette di cristalli lanceolati che fondono a 77° (*anidride* Δ_2) poi altri cristalli piccoli che fondono alla stessa temperatura, ma il liquido è opalescente e si fa limpido solo a 145°. Il residuo non solubile in benzolo fonde a 180° e vien trattato per due ore con cloruro di acetile a caldo ed il prodotto dell'evaporazione fonde ancora a 180°.

M, I, 2. Scaglie bianchiccie, fondenti a 182°-187°. g. 1 trattato 10 minuti a caldo con anidride acetica si scioglie quasi completamente tranne poche impurezze che si allontanano per filtrazione. Evaporando si separa una sostanza bianchiccia cosparsa di aghetti sericei. Anche qui vi è ramificazione della sostanza che ammonta a g. 0,76 e fonde come la precedente.

M, I, 3. Sostanza che fonde tra 163° e 165°, ammonta a g. 0,1 e si tratta per 24 ore a temperatura ordinaria con anidride acetica in cui non si scioglie completamante. Il residuo è costituito da resine. La soluzione si condensa in uno sciroppo che, seccato su

piatto poroso, dà una polvere bianchiccia che fonde tra 102°-105° tranne qualche particella che fonde a 135°.

M, I, 4. Sono g. 0,4 di mammelloni grigi che fondono a 150°-157° e si trattano a freddo con anidride acetica. La soluzione rossa dà anche una sostanza che seccata su piatto poroso fonde a 104° ed ha lo stesso aspetto di M, I, 3.

M, II. Questo prodotto è costituito da un miscuglio di aghetti che non fondono a 275°, e da mammelloni color gialliccio che fondono a 193°. Si separa meccanicamente la sostanza fondente a 193° e se ne tratta un g. a caldo per 10 minuti con anidride acetica che la scioglie. E dalla soluzione si separa sostanza bianchiccia cosparsa di ciuffi di cristalli a lance che fonde tutta a 77° ed ammonta a g. 0,85 (*anidride* Δ_2).

M, II, 3. Sostanza meno pura della precedente, ma molto simile, con punto di fusione 180°-190°. 1 g. di essa non si scioglie tutto a caldo per 10 minuti nell'anidride acetica. Il residuo non fonde a 275°. Svaporando la soluzione si ottiene una sostanza poco colorata che si rammollisce a 70° e si fa poi liquida e limpida a poco a poco fino a 160°; ammonta a g. 0,75.

M, III, 1. Piccoli cristalli bianchissimi fondenti a 201°-204° g. 1 trattato a caldo con anidride acetica dà una sostanza quasi bianca in aghi fondenti a 71°; ammonta a g. 0,8.

M. III, 2. Cristallina, ma meno pura e più colorata della precedente, fonde a 183° ed ammonta a g. 0,7. Si tratta tutto a caldo con anidride acetica e dalla soluzione gialletta si ha una massa rosso-bruna con tavolette cristalline di splendore micaceo, fondente a 165°-180°. Questa si tratta ancora con cloruro di acetile per 2 ore a caldo e se ne ottiene una sostanza più chiara a mammelloni con p. f. 180°.

M, IV. Sono fogliette d'un bianco-paglierino con p. f. 200°. Per il solito trattamento a caldo con anidride acetica, la sostanza (g. 1) si trasforma in una massa dello stesso colore cosparsa di aghi sericei, con p. f. 76° (*acido* Δ_2).

M, V. Sostanza a mammelloni gialletti che ammontano a g. 0,25 e fondono a 188°. Trattata tutta a caldo con anidride acetica dà g. 0,15 di una bella sostanza poco colorata che fonde a 102° in un liquido opalescente, limpido a 140°.

Prodotto V.

Questo ultimo prodotto di separazione delle acque madri (g. 6,4) non venne trattato come i precedenti per il suo punto di fusione relativamente basso. Se ne trattò prima un g. con 4 di anidride acetica a caldo nella quale dopo 10 minuti restò appena un piccolissimo residuo. Dal liquido filtrato si ottenne una sostanza rossiccia cosparsa alla superficie di cristallini bianchi; questi fondevano a 56°-60°, quella esattamente a 99°. Si ripetè allora l'operazione con altri grammi 4,4 di sostanza, tenendone da parte un g. per possibili ulteriori ricerche. Il residuo raccolto e seccato, ammonta a pochi cg. e fonde verso 150°. Dal liquido per evaporazione si riebbero le sopra accennate due sostanze. Non essendo possibile una separazione meccanica, si tentò di separarle coi solventi. I risultati sono riassunti nel seguente prospetto.

Prodotto V (g. 6,4) p. f. 140-145°
con anidride acetica a caldo 10 minuti
aghi bianchi 56-60° — massa rossa 99° (totale g. 5,4)
frazionato a freddo con benzolo

- I *a* — cristalli lucenti (94°)
- I *b* — sostanza rossa (60-130°)
- II — cristalli (92°); massa rossa (60-150°)
- III — cristalli e sostanza gialla (g. 0,93) p. f. 99°. Caratterizzati mediante l'immide p-metossifenilica come *anidride* $\Delta_{3,5}$ *cis*
- IV — aghi bianchi (99°); sostanza gialla (72-74°)
- V — aghi bianchi (72-75°)
- VI — sostanza gialla (60-130°)

Frazionamento dei detti prodotti con alcool a freddo:

(α indica la parte più solubile, il residuo la parte meno solubile).

Ia	→	α (149-152°), β (135-138°)
Ib + VI	→	α (155°), β (140-145°), γ (150-152°), δ (residuo) 128°
II	→	α (155°), β (160°), γ (160°), δ (138-140°), ε (res.) 120°
IV	→	α (138-140°), β (70-110°), γ (residuo) 84-128°

Sostanze estratte dal solfato sodico residuo.

Nella precipitazione dell'acido idroftalico grezzo con acido solforico si forma del solfato sodico. Concentrando l'ultima acqua madre liberata dal prodotto V, si è separato il solfato portando seco nella cristallizzazione piccole porzioni degli acidi idroftalici più solubili. Per estrarli vien trattata la massa di solfato sodico con 700 g. di alcool a 95° facendo bollire a ricadere per due ore. Il solfato sodico nella massima parte rimane indisciolto e si separa per filtrazione. Concentrando e svaporando il liquido, che è rosso, si separa dopo due giorni un prodotto cristallino bianco rossiccio che fonde a 161°-173° ed ammonta a g. 0,8. Vien trattato a caldo con anidride acetica e se ne ha una sostanza cristallina a bastoncini, bianchissima che fonde opaca a 95°-100° e si fa limpida a 150°.

Dal liquido da cui si è avuto il primo separato si ottiene dopo alcuni giorni un secondo prodotto che ammonta a g. 2,1 ed è costituito da sostanza microcristallina bianco-rossiccia che fonde a 151°-155° e da mammelloni bianchi che fondono a 162°-166°. Concentrando ancora si ottiene sostanza organica mista e del solfato sodico.

Il secondo prodotto separato vien frazionato ulteriormente separando prima meccanicamente la sostanza microcristallina dei mammelloni bianchi.

La prima, trattata a temperatura ordinaria per 48 ore con anidride acetica, lascia un discreto residuo infusibile sotto 275°, il filtrato per evaporazione lascia una sostanza bianchiccia mista ad aghetti filiformi che a 60° rattrappisce e fonde completamente a 102°.

I mammelloni bianchi, trattati come sopra, lasciano pure un discreto residuo infusibile, mentre il filtrato per evaporazione dà

sostanza bianchiccia con punto di fusione uguale al precedente.

Tra le sostanze estratte dalla massa di solfato sodico come pure fra l'ultime ottenute dalle acque madri (prodotto V) pare dunque prevalga l'*acido* $\Delta_{3,5}$ *cis diidroftalico*, ciò che s'accorda anche colla sua discreta solubilità rispetto a quasi tutti gli altri.

Istituto di Chimica farmaceutica dell'Università. Napoli, novembre 1906.

Studio chimico fisico sulla sorgente di Fiuggi presso Anticoli di Campagna.

Nota di R. NASINI e M. G. LEVI.

(Giunta il 6 novembre 1907).

Riportiamo in questa memoria per esteso i risultati delle nostre ricerche sull'acqua della sorgente di Fiuggi; questi risultati furono già in parte esposti succintamente da uno di noi [1] nell'ultima seduta della Sezione X del VI Congresso internazionale di chimica applicata e poi più estesamente, ma sempre in modo succinto, specie per quanto riguarda i dati numerici, in una relazione pubblicata per cura della Società Fiuggi proprietaria della rinomata sorgente [2].

Riteniamo opportuna la pubblicazione per esteso in un giornale scientifico dell'abbondante materiale esperimentale raccolto perchè ci sembra di esser giunti a risultati di qualche interesse, sia per lo studio speciale della sorgente in questione sia per quello più generale chimico e fisico della radioattività delle sorgenti e delle proprietà che ad essa sembrano riconnettersi.

Tra le acque minerali di cui è così ricca la nostra Italia, certo quella di Fiuggi presso Anticoli di Campagna tiene uno dei primissimi posti per la sua storia secolare, per la sua efficacia terapeutica, per la sua azione indiscutibile e pur sempre misteriosa. Le recenti ricerche, le esperienze chimiche moltiplicatesi in questi

(1) R. Nasini. Ricerche chimico fisiche sull'acqua di Fiuggi. Atti del VI Congresso intern. di chim. appl., Sezione. X.

(2) R. Nasini e M. G. Levi. Studi chimico fisici sull'acqua di Fiuggi. — Roma, 1907. Tip. Naz. G. Bertero e C.

ultimi tempi e fattesi più rigorose, hanno confermato in modo splendido i risultati a cui già da tanto tempo era giunta la pratica, che cioè essa è un'acqua sovrana contro tutte le affezioni che si riferi cono alla diatesi urica, ma principalmente contro i calcoli renali, ed hanno anche messa fuori di dubbio la sua benefica azione sul ricambio materiale. Ma le spiegazioni che sin qui si sono date degli effetti meravigliosi che l'acqua della fonte di Fiuggi produce sull'organismo, non sono state e non sono veramente sufficienti e adeguate a darne completa ragione ed è anche a dirsi che sino a pochi anni fa lo studio di quest'acqua era assai incompleto. Nessuna analisi che meritasse veramente tale nome era stata eseguita sino a quando, nel 1888, il prof. F. Marino Zuco eseguì nell'Istituto chimico del senatore Cannizzaro, la sua completissima e condotta con ogni cura. Quest'analisi se non svelò il mistero dell'azione portentosa dell'acqua, mise forse però sulla via i futuri ricercatori. L'analisi del prof. Marino Zuco che qui riportiamo è la seguente:

Sopra grammi 100000 di acqua:

Cloruro di sodio	$NaCl$	gr.	1,208
Nitrato di potassio	KNO^3	»	0.727
Carbonato di potassio	K^2CO^3	»	0,093
Solfato di calcio	$CaSO^4$	»	0,555
Carbonato di calcio	$CaCO^3$	»	1,159
Cloruro di magnesio	$MgCl^2$	»	0,114
Carbonato di magnesio	$MgCO^3$	»	0,945
Anidride silicica	SiO^2	»	1,073
Somma dei composti inorganici fissi		gr.	5,874
Ossido di rame	CuO	picc. quantità	
Ossido di ferro	Fe^2O^3	tracce	
Ossido di alluminio	Al^2O^3	tracce	
Ossido di stronzio	SrO	picc. quantità	
Ossido di bario	BaO	tracce	
Ossido di litio	Li^2O	picc. quantità	
Ossido di rubidio	Rb^2O	tracce	
Ossido di titanio	TiO^2	picc. quantità	
Anidride vanadica	Va^2O^5	picc. quantità	
Somma delle sostanze non determinate e perdite		»	0,246
Residuo fisso totale disseccato a 180°		gr.	6,120

Questa analisi dimostrò e dimostra che l'acqua di Fiuggi è di una rara purezza e così poco mineralizzata come forse nessuna delle acque che si adoperano per uso terapeutico, svela inoltre la presenza di elementi rari come ii litio, il rubidio, il titanio e, più importante di tutti, il vanadio e mette in evidenza la notevole quantità di silice che quest'acqua contiene in relazione al suo piccolo residuo fisso. Poco dopo il Marino, il chimico farmacista Cerasoli, che dimorava a Frascati, constatò che le carte ozonoscopiche bagnate nell'acqua di Fiuggi danno la reazione dell'ozono e più tardi il prof. Zinno (1) credette di poterne valutare la quantità disciolta nell'acqua stessa, e anche mise in rilievo — il che era stato affermato anche da altri — che nei gas disciolti predomina l'ossigeno. Onde dallo Zinno stesso, e da altri, si vollero attribuire segnatamente all'ozono i benefici effetti dell'acqua, spiegazione che non fu generalmente accettata, perchè l'acqua in bottiglie agisce pure potentemente; e certo nelle bottiglie l'ozono in contatto del turacciolo di sughero si decompone; e l'esplicazione invocata dallo Zinno contro questa obbiezione, che l'ozono si forma sempre di nuovo dall'eccesso di ossigeno disciolto, perchè l'acqua è elettrica, è una di quelle che la scienza non può accettare senza speciali ed apposite conferme, Così non rimasero che due ipotesi: quella che l'acqua di Fiuggi agisca per la sua straordinaria purezza, come se fosse acqua distillata, il che non sembrerebbe ammissibile, perchè, a parte ogni indagine terapeutica, è stato constatata ben altra azione dell'acqua di Fiuggi in confronto di quella distillata, pur non escludendo che alcuni dei benefici effetti suoi si debbano pure a questa eccezionale purezza; oppure che la sua azione si debba alla silice, che essa abbondantemente contiene; e su questo argomento non crediamo che sia stata detta ancora l'ultima parola. Nè mancò chi suppose che la presenza del vanadio, per quanto in minimissime traccie, potesse anche invocarsi.

Scopertasi quella stranissima proprietà della materia che è la radioattività, ed iniziati da noi estesi studi sui gas, sulle acque minerali e sulle roccie italiane, uno di noi (Nasini) domandò al presidente della Società dell'acqua di Fiuggi di poter eseguire uno studio preliminare sull'acqua stessa; al che egli gentilmente ac-

(1) S. Zinno. Analisi dei principii aeriformi dell'acqua di Fiuggi. Atti del R. Ist. d'incoraggiamento di Napoli, serie 4, vol. 7°, n. 13, 1894.

condiscese, e noi potemmo subito constatare, che i gas che si estraggono dall'acqua di Fiuggi erano fortemente radioattivi, mostravano una radioattività superiore a quella dei gas di Abano, circa la metà del gas estratto dalla sorgente Grabenbäcker di Gastein, il più radioattivo che fosse conosciuto. Ci parve allora che fosse opportuno, e degno di essere eseguito con gran cura, uno studio completo chimico-fisico dell'acqua e della regione in cui si trova la fonte celebrata. E questo studio, aiutati con ogni mezzo della benemerita Società, eseguimmo, in parte sul posto recandoci ad Anticoli due volte: la prima nei giorni 12 e 13 gennaio del 1906, e la seconda nei giorni 9, 10 e 11 marzo dello stesso anno, ed altre ricerche ed indagini eseguendo poi negli Istituti chimici di Padova e di Pisa.

*
* *

Le esperienze da noi eseguite si riferiscono principalmente alla determinazione delle proprietà fisico-chimiche dell'acqua. Non diciamo nulla della posizione della fonte, della sua storia, perchè di una cosa e dell'altra viene parlato ampliamente in altre pubblicazioni, alle quali rimandiamo il lettore, segnalando principalmente quelle veramente pregevoli dell'ing. Statuti (1).

Conducibilità elettrica, crioscopia, peso specifico. — La conducibiltà elettrica dell'acqua di Fiuggi è tale che si accorda con la sua purezza: riportiamo qui sotto i valori della conducibilità specifica in reciproche unità Ohm da noi misurata e confrontata con quella di una comune buona acqua distillata e di una soluzione di cloruro di sodio contenente una quantità di sale corrispondente al residuo fisso dell'acqua di Fiuggi.

acqua Fiuggi presa alla sorgente ed esaminata subito sul posto	$k_{10^0} = 72 \times 10^{-6}$
acqua Fiuggi esaminata dopo 8 giorni dalla raccolta	$k_{10^0} = 71 \times 10^{-6}$
acqua distillata del laboratorio	$k_{10^0} = 3 \times 10^{-6}$
soluzione NaCl contenente gr. 0,06 per litro .	$k_{10^0} = 101 \times 10^{-6}$

Confrontando i valori ottenuti con quelli dati per altre acque minerali dal Koeppe nel suo libro « Physikalische Chemie in der

(1) Sull'acqua antilitiaca in Anticoli-Campagna denominata di Fiuggi. Memoria della Pontificia Accad. dei nuovi Lincei, vol. *13*, Roma 1897.

Medicin » ([1]), si vede che le sole acque di Gastein celebri per la loro eccezionale purezza possiedono una conducibilità che è dell'ordine di grandezza di quella dell'acqua di Fiuggi e precisamente k (Gastein Kurhaus) $= 36.1 \times 10^{-6}$.

E' difficile trovare altre acque che abbiano una conducibilità così piccola; si può dire che anche molte delle acque distillate del commercio conducono di più.

Corrispondentemente a questa scarsa conducibilità anche l'abbassamento del punto di congelazione è piccolissimo e quasi non misurabile aggirandosi intorno a mezzo centesimo di grado.

Il peso specifico è, si può dire, identico a quello dell'acqua distillata, la differenza essendo compresa nella quarta decimale.

Ci siamo anche preoccupati del cosidetto stato elettrico in cui si troverebbe, secondo lo Zinno ([2]), l'acqua di Fiuggi, come, in minor grado, molte acque minerali; ma ci siamo convinti anche sempre più che la così detta elettricità delle acque, intesa almeno come lo è generalmente dagli idrologi, è un fenomeno insussistente.

Radioattività dell'acqua. — Le prime esperienze che poi c'indussero ad uno studio più completo della radioattività dell'acqua furono da noi eseguite in Padova il 17 agosto 1905, su acqua speditaci in damigiane dalla sorgente. Si esaminarono allora semplicemente i gas che vengono spostati dall'acqua quando vi si faccia gorgogliare per qualche tempo una lenta corrente d'aria: questi gas esaminati in un apparecchio a campana di Elster e Geitel della capacità elettrica di 14.5 cm. (volume della campana 9 litri) diedero una dispersione di ca. 100000 Volt all'ora, dispersione che è circa la metà di quella prodotta dal gas della sorgente « Grabenbäcker » di Gastein pure da noi esaminato nello stesso apparecchio. Le ulteriori esperienze vennero invece direttamente eseguite sull'acqua servendoci di un « fontactoscopio » costruito secondo le identiche norme date dagli ideatori dell'apparecchio di Engler e di Sieveking ([3]).

Le esperienze vennero eseguite in epoche diverse sia sul posto

([1]) Wien 1900, p. 131.

([2]) Loco citato.

([3]) Vedi l'ultima estesa Memoria degli autori: Zur Kenntnis der Radioactivität der Mineralquellen und deren Sedimente — Zeitsch. f. anorg. Ch. 53, p. 1. 1907.

che in laboratorio tenendo conto esattamente del tempo decorso dalla raccolta e della polla da cui l'acqua era stata raccolta, come risulta dalla tabella più sotto riportata.

La capacità elettrica del *fontactoscopio* adoperato era di 15.1 cm. Non occorre far notare che dalle dispersioni ottenute con l'acqua in esame (in generale 1 litro) vennero sempre sottratti i valori della dispersione normale prodotta nell'apparecchio da 1 litro di acqua distillata. Tale dispersione, che è appena di 25-30 Volt nei laboratori di Padova e di Pisa, diventa di 230 nella regione di Fiuggi dove, come vedremo meglio più tardi la dispersione atmosferica è fortissima.

Padova — 26 dic. 1905 — 1 litro di acqua raccolta da 8 giorni e spedita in damigiana . . . . Volt-ora 70 (1

Fiuggi — 12 genn. 1906 — 1 litro di acqua appena raccolta alla polla (1). . . . . » 600 (2

Padova — 28 febbr. 1906 — 1 litro di acqua raccolta da 6 giorni . . . . » 135 (3

Padova — 19 aprile 1906 — 1 litro di acqua raccolta da $2\ ^1/_2$ giorni . . . . » 247 (4

Fiuggi — 9 maggio 1906 — 1 litro di acqua appena raccolta alla polla (1). . . . . » 766 (5

Fiuggi — 10 maggio 1906 — 1 litro di acqua raccolta da una polla diversa (2) . . . . . . » 786 (6

Fiuggi — 10 maggio 1906 — 1 litro di acqua raccolta al chiosco ove beve il pubblico. . . . » 500 (7

Fiuggi — 10 maggio 1906 — 1 litro di acqua dalla polla (1) tenuta chiusa in recipiente a tappo smerigliato per ore 3,15' . . . . » 720 (8

Padova — 3 agosto 1906 — litro di acqua della polla (1) spedita in recipiente a tappo smerigliato da 2 giorni e 4 ore . . . . » 477 (9

Padova — 5 agosto 1906 — la stessa dopo altri 2 giorni. . . . . » 320 (10

Dai numeri riportati risultano due fatti: prima di tutto il numero massimo ottenuto di 786 Volt per ora corrispondente ad una

(1) Questa polla si trova racchiusa in una spècie di grotta e dà l'acqua che poi va alla buvette o si imbottiglia.

(2) Questa polla dà l'acqua al pubblico.

corrente di saturazione di 3660×10^{-15} amp. dimostra come la radioattività dell'acqua di Fiuggi sia assai forte; possiamo anche dire che essa è forse, tra le acque fredde e che servono per uso di bevanda, quella che ha la maggior radioattività. Altre ve ne sono anche più radioattive, però esse si adoperano principalmente per uso di bagni. In Italia la sua radioat ività non sarebbe superata (fra le acque minerali più note) che da quella di un'acqua termale dell'isola d'Ischia studiata dal Professore Engler (¹). L'illustre scienziato di Karlsruhe esaminò anche l'acqua di Fiuggi e confermò l'alta radioattività da noi trovata, anzi giunse ad un numero più elevato del nostro. Inoltre il fatto, pure risultante dai numeri riportati, che l'acqua perde le sue proprietà radioattive col tempo dimostra come la radioattività debba esser in questo caso dovuta ad emanazione e non a sali elementi radioattivi come radio, torio, o attinio contenuti nel residuo. A questa conclusione portano anche altre esperienze da noi eseguite. Con l'ebollizione, il che equivale a dire con l'eliminazione dei gas contenuti, l'acqua perde completamente la sua attività; inoltre il residuo di 100 litri d'acqua da noi esaminato si mostrò completamente inattivo. Dato che la radioattività sia dovuta ad emanazione si capisce anche come i valori che la rappresentano subiscano delle oscillazioni a seconda dell'epoca e del luogo della raccolta e a seconda delle condizioni in cui l'acqua viene spedita: variazioni atmosferiche, percorso lungo tubazioni, scuotimento durante viaggi in recipienti mal chiusi devono evidentemente produrre variazioni di attività. Lo provano il N. (2 in confronto col (5 e col (6 ed il N. (5 in confronto col (7. Specialmente con le esperienze (9 e (10 ci siamo preoccupati del comportamento dell'attività dell'acqua di Fiuggi col tempo: queste esperienze sono esattamente confrontabili perchè eseguite su acqua tenuta accuratamente chiusa in recipiente a tappo smerigliato.

Se si trattasse di emanazione di radio, il valore 477 doveva in 2 giorni scendere (²) a 315: per l'acqua di Fiuggi noi troviamo invece 320; la coincidenza è quindi quasi completa e tale coincidenza vediamo che si mantiene pure abbastanza bene se prendiamo in con-

(¹) Loco citato.
(²) Vedi la curva di disattivazione dell'emanazione di radio. Jahrb. f. Radioakt. u. Elektr. I. 1904, p. 119.

siderazione anche i valori di attività che possiede l'acqua all'origine, tenuto conto naturalmente delle oscillazioni che questi valori possono subire. La radioattività dunque dell'acqua di Fiuggi è dovuta ad emanazione di radio: potrebbero essere eventualmente presenti anche emanazioni di torio o di attinio ma non sarebbero nel nostro caso svelabili perchè, come è noto, l'attività ad esse dovuta si annulla in pochi secondi: mentre il *tempo caratteristico* di riduzione dell'attività a metà è per l'emanazione di radio di 4 giorni, è invece per quella di torio di 70 secondi e per quella di attinio di 2-3 secondi.

Radioattività e composizione delle roccie. — La notevole radioattività dell'acqua ci spinse ad indagare la natura delle roccie da cui l'acqua stessa scaturisce e che circondano la valletta dov'è situata la fonte. L'acqua esce da un tufo vulcanico, terroso, di color violaceo oscuro a grana sottile. Da questo tufo la calamita attrae pochi granelli: macroscopicamente e microscopicamente non si vedono in esso ad un esame sommario che cristallini di pirosseno (augite) e vi si osservano ciottoli lavici e scoriacei. Di questi tufi sono formate principalmente le due collinette boscose tra le quali si trova la fonte. Tra i molti campioni di terra e roccie raccolti in luoghi diversi della regione, i campioni di tufo si mostrarono sempre i più attivi; anche più attivi della terra raccolta direttamente alle polle donde scaturisce l'acqua. Tutti i materiali solidi, si può dire, che costituiscono la regione di Fiuggi sono radioattivi; i valori che rappresentano tale radioattività riferiti a 125 gr. di sostanza secca nell'elettroscopio a campana di Elster e Geitel vanno da un minimo trovato di 125 Volt per ora ad un massimo di 350 Volt corrispondente ad una corrente di saturazione di 1560×10^{-15} Amp. La maggior parte del tufo di Fiuggi dà questo ultimo valore massimo; è quindi circa 10 volte più radioattivo dei fanghi delle sorgenti termali di Battaglia. Non v'è dubbio ch'essi rappresentano il prodotto più radioattivo che sin qui siasi scoperto in Italia; parliamo ben inteso dei materiali che si trovano allo stato di roccia e non in piccola quantità, come alcuni sedimenti di acque minerali per i quali si sono constatate anche attività maggiori. La forte radioattività di questi tufi ci indusse ad indagarne più estesamente la natura chimica ed a tentare un'eventuale concentrazione della radioattività.

L'analisi qualitativa, eseguita insieme con quella quantitativa dal Dott. F. Ageno, dimostrò subito come questi tufi sieno interessantissimi anche dal lato chimico e presentino una composizione assai diversa da quella degli altri tufi e pozzolane a cui per altri lati somigliano: anzi ad Anticoli si adoperano come pozzolana. L'analisi qualitativa rivelò in essi: rame (tracce); ferro; alluminio; titanio; manganese (tracce); uranio (tracce); vanadio (tracce); calcio; bario; magnesio; sodio; potassio; litio; acido silicico; acido fosforico (tracce); acido solforico; acido carbonico (tracce).

L'analisi quantitativa diede i seguenti risultati:

perdita	21,12
solfato di bario	1,25
silice	31,47
allumina	31,66
ossido ferrico	10,66
ossidi di rame e manganese	0,78
ossido di calcio	0,8
» di magnesio	0,74
» di bario	0,2
alcali	1,1
Totale	99,78

Di notevole abbiamo la forte quantità di bario e, oltre la presenza del vanadio, già constatato dal Marino Zuco nell'acqua, quella dell'uranio. E' la prima volta, crediamo, che questo elemento è stato rinvenuto con certezza in un minerale italiano. Data la presenza di questo elemento era certo che la radioattività era in parte ad esso dovuta e si doveva quindi poter concentrare nel gruppo del ferro; d'altra parte, data la presenza nell'acqua di emanazione di radio e data la forte radioattività dei tufi, era logico pensare anche alla presenza del radio in queste roccie. La forte quantità di bario presente lasciava sperare che lavorando su quantità un po' forti di minerale si potesse avere una concentrazione di attività nel gruppo degli alcalino-terrosi. Si procedette quindi a diverse trattamenti chimici del tufo in parte analoghi a quelli già seguiti dai Curie nelle loro classiche ricerche, in parte un po' diversi, per vedere se e come si potesse giungere a concentrare la

attività. Riportiamo qui i diversi trattamenti eseguiti, i prodotti a cui siamo giunti ed i valori della loro radioattività misurata sempre nel solito apparecchio a campana: di molti dei prodotti ottenuti si misurò anche la radioattività in epoche diverse (e continuiamo tuttora a tenerli in osservazione), perchè come è noto, nei prodotti ottenuti da materiali radioattivi per successivi trattamenti chimici, si hanno spesso degli aumenti o diminuzioni di attività col tempo.

1) Circa 10 kg. di tufo vennero a riprese trattati con acido cloridrico diluito a caldo fino ad ottenere un residuo insolubile in HCl di color grigio.

residuo insolubile in HCl gr. 125 inattivo

2) dalla soluzione cloridrica si precipitarono i solfati insolubili (prevalentemente $BaSO_4$) con acido solforico; si ottengono ca. 6. gr. di solfati per ogni kg. di tufo.

Solfati insolubili alcalino-terrosi.

gr. 5	31, 3,1906	45	Volt ora
»	12, 4,1906	27	»
»	6, 6,1906	23	»
»	28, 9,1906	30,2	»
»	13,10,1907	30,4	»

3) Da una nuova quantità di tufo si fecero due estrazioni successive con acido cloridrico e dalle due soluzioni cloridriche così ottenute si precipitarono separatamente i solfati con H_2SO_4 in modo cioè da aver frazionato il trattamento

I	*frazione*	*solfati* 5 gr.	13,4,1906	46	Volt
II	»	»		41	»
I	»	»	18,4,1906	19	»
	»	»	16,5,1906	23	»
	»	»	5,6,1906	21	»
	»	»	24,9,1906	33,7	»

4) I solfati insolubili del n. 2) e 3) furono trasformati in carbonati per prolungata ebollizione con soluzione di carbonato sodico; i carbonati ottenuti furono ridisciolti in HCl, dalla soluzione si precipitò il ferro rimasto con NH_3 e poi si riprecipitarono i carbonati con carbonato ammonico

carbonati ottenuti dai solfati

5 gr.	13, 4,1906	25	Volt
»	6, 6,1906	23	»
»	8,10,1906	34,2	»
»	16,10,1907	72,1	»

5) I carbonati del n° precedente vennero trasformti in cloruri per trattamento con acido cloridrico e dalla soluzione si fecero cristallizzare frazionatamente i cloruri (cloruro di bario quasi puro).

Cloruri dai carbonati

(7,6,1906)	I *frazione*	gr.	5	17 Volt
	II »	»	»	17 »
	III »	»	«	12 »
(15,10,1907)	I »	»	»	33,7 »

6) da parte della soluzione cloridrica primitiva del n° 1) si precipitarono i metalli del III gruppo con ammoniaca e cloruro ammonico (l'idrogeno solforato non dà sensibile precipitato); il filtrato è azzurro per le traccie di rame presenti.

Precipitato del III gruppo dalla soluzione cloridrica

»	gr. 112	10, 6,1906	393	Volt
»	» 61	18, 6,1906	202	»
»	» 75	30, 6,1906	188	»
»	» 75	21, 9,1906	176	»
»	» —	10,10,1907	170	»

7) dalla soluzione cloridrica primitiva che dopo l'eliminazione dei solfati contiene un eccesso di acido solforico, venne precipitata una certa quantitá di solfato di bario per aggiunta di cloruro di bario.

Solfato di bario precipitato con H_2SO_4 e $BaCl_2$ in seno alla soluzione cloridrica. . . . . inattivo

8) la soluzione cloridrica primitiva venne sottoposta per circa 2 ore all'elettrolisi tra anodo di carbone e catodo di rame [1]. Sul catodo si ha un leggero deposito nero.

[1] Come è noto anche questo è un metodo per concentrare la radioattività già usato da Elster e Geitel: Vedi Physik. Zeitschr., *5*, 1904, p. 16.

Lamina di rame catodica dopo l'elettrolisi . . . . 22 Volt

9) *Il tufo primitivo scaldato per 3 ore a 140°* dimostrò una notevole perdita di attività.

125 gr.	15, 6,1906	160 Volt
»	27, 6,1906	170 »
»	11, 7,1906	180 »
»	21, 9,1906	160 »
»	12,10,1907	200 »

10) dal tufo primitivo vennero estratti i gas per trattamento con acido solforico concentrato nel vuoto a circa 120°

a) 500 gr. tufo diedero cc. 43 di gas . . . 11700 Volt

b) 200 » » 22 » . . . 10000 » (¹)

11) residuo di tufo dopo il trattamento del n° precedente e dopo lavaggio con acqua . . . . 90 Volt

Se si esaminano complessivamente i risultati ottenuti. si nota subito un fatto singolare: si parte da una forte radioattività iniziale e non si arriva che a prodotti debolmente concentrati nel gruppo del ferro e nei solfati alcalino-terrosi; i prodotti, specialmente i carbonati alcalino terrosi sembrano riacquistare sensibilmente in attività col tempo. D'altra parte in nessun altro luogo l'attività sembra concentrarsi almeno nelle ricerche generali eseguite da noi: parrebbe quindi che l'attività fosse dovuta quasi totalmente a tracce di sali di radio ed in minima parte allo tracce di uranio presenti; certamente l'enorme quantità di ferro, allumina e silice presenti disturbano il processo di separazione, ma d'altra parte le misture di dispersione costituiscono un mezzo analitico troppo sensibile per lasciar sfuggire una eventuale concentrazione di radioattività. E' notevole il fatto che da prodotti molto meno attivi dei tufi, come sono i fanghi delle terme Euganee, furono ottenuti nel laboratorio di Padova prodotti assai concentrati. Vedremo subito come altre esperienze stieno in accordo con la singolarità del fatto osservato; nè si può ammettere che la radioattività di questi tufi sia in parte radioattività indotta perchè essa

(¹) La misura della radioattività di queste piccole quantità di gas venne fatta con un elettroscopio speciale a piccola campana ma i numeri si riferiscono sempre al solito elettroscopio grande rispetto al quale l'altro era campionato.

si mantiene inalterata col tempo. Il fatto piuttosto della perdita durevole di attività col riscaldamento, dello sviluppo di gas attivi per trattamento con acido solforico nel vuoto e della diminuita attività nel residuo fa pensare alla possibilità della presenza anche nei tufi di emanazioni radioattive incluse e derivanti forse da strati più profondi; altrimenti non resta che pensare alla presenza di qualcuno degli elementi radioattivi meno conosciuti e più difficilmente separabili, oppure alla produzione di fenomeni che non rientrano nella serie di quelli finora osservati: certo queste rocce meritano di essere ulteriormente studiate partendo da più forti quantità di materiale in modo da poter arrivare anche agli elementi contenuti in piccolissime traccie.

Circa all'origine di questi tufi, pare ch'essi provengano da materiali eruttati dall'antico vulcano di Ticchiena degli Ernici e noi presto studieremo a fondo la questione, esaminando le roccie di questo antichissimo vulcano.

Per avere un'idea della quantità e del tipo di emanazione che questi tufi emettono in un determinato tempo abbiamo misurato l'attività di un'aria che aveva soggiornato per parecchi giorni sul tufo in recipiente chiuso. A tale scopo in un recipiente cilindrico metallico della capacità di ca. 100 litri chiudemmo e lasciammo a sè per 8-10 giorni 12 kg. di tufo. Esaminammo poi l'attività dell'aria aspirandola nell'elettroscopio: contemporaneamente a questa prima misura riempimmo un grosso pallone di vetro pure della stessa aria e ne esaminammo l'attività dopo tre giorni. Si ebbero i seguenti risultati:

Aria soggiornata sul tufo		203 Volt ora
»	» dopo 3 giorni	150 » »

Per l'emanazione di radio pura si dovrebbe avere teoricamente una diminuzione da 203 a 116; parrebbe quindi che nel nostro caso il decrescimento avvenisse un po' più lentamente. Vedremo più tardi altre simili anomalie.

Misure di radioattività indotte. — Le esperienze di radioattività indotta che, come è noto, costituiscono alle volte un criterio d'orientamento e alle volte un criterio decisivo circa alla qualità di emanazioni presenti furono da noi eseguite col solito metodo dell'attivazione di fili metallici e dall'esame della loro disattivazione col tempo. Anzitutto si attivò un filo di piombo lungo 50

cm. e dello spessore di 1 mm. tenendolo sospeso nel cilindro metallico già ricordato precedentemente dove soggiornavano da 8 giorni 10 kg. di tufo e tenendo caricato il filo per circa 2 ore ad un potenziale di 2000 Volt per mezzo di una grossa pila a secco. Si seguirono in queste misure tutte le norme seguite e consigliate da Elster e Geitel [1]. Inoltre attivammo pure dei fili di rame lunghi 10 m. e dello spessore di mezzo mm. sul piazzale circostante alla sorgente di Fiuggi, servendoci anche in questo caso della grossa pila Zamboni per mantenere il filo ad un elevato potenziale negativo: notiamo che in questo caso per quanto la pila funzionasse egregiamente e gl'isolamenti fossero perfetti, non si potè mantenere il filo a più di 1300-1400 Volt: forse la causa di questo fatto sta nella forte dispersione atmosferica che, come vedremo, si nota in tu ta la regione di Fiuggi. Nella tabella seguente riportiamo i valori delle intensità radianti durante due ore di disattivazione e per confronto riportiamo anche i valori per il radio, per il torio e per l'emanio:

(1) Zeitschr. f. Instrumentenkunde, 1904, p. 193 e seg.

	I_0'	I_{15}'	I_{30}'	I_{45}'	I_{60}'	I_{75}'	I_{90}'	I_{105}'	I_{120}'
Filo di piombo sul tufo (tempo in minuti)	—	58,9	53,5	42,3	35	30,6	23,5	19,8	18,1
Filo di rame a Fiuggi (tempo in minuti)	—	82,2	68,8	59	49,5	39	30	21,8	19,6
Per il radio (tempo in minuti)	100	92,3	78	62,7	48,7	36,9	27,5	20,3	14,8
Per l'emanio (tempo in minuti)	142,8	105,6	78	57,7	42,7	31,5	23,3	17,2	12,8
	I_0	I_6	I_{12}	I_{18}	I_{24}	I_{30}	I_{36}	I_{42}	I_{48}
Per il torio (tempo in ore)	102,1	70,2	48,3	33 2	22,5	15,7	10,8	7,4	5,1
Rapporto $\frac{\text{I radio}}{\text{I filo di rame a Fiuggi}}$	—	1,12	1,13	1,06	0,98	0,94	0,91	0,93	0,8
Rapporto $\frac{\text{I radio}}{\text{I filo di piombo sul tufo}}$	—	1,56	1,45	1,48	1,4	1,25	1,17	1,02	0,8

Dall'esame dei numeri riportati, anche senza tracciarne le curve relative, risulta subito che il decrescimento dell'at ività indotta, sia per l'atmosfera di Fiuggi sia per l'aria radioattivata direttamente dal tufo, avviene in modo notevolmente più lento che per il radio. I valori dei rapporti $\frac{\text{I Fiuggi}}{\text{I radio}}$ calcolati e riportati alla fine della tabella precedente dovrebbero esser costanti se la legge di decrescimento fosse per la radioattività di Fiuggi la s'essa che per quella del radio, invece decrescono notevolmente col tempo. D'altra parte il decrescimento per l'emanio e ancora più rapido che quello del radio ed il decrescimento per il torio è incomparabilmente più lento. Risultati analoghi furono già trovati da diversi esperimentatori e anche da Elster e Geitel per sedimenti di sorgenti di Baden-Baden. Nel nostro caso considerando complessivamente i risultati di tutte le nostre esperienze possiamo concludere anche per l'attività indotta, ch'essa è in massima parte dovuta alla presenza di radio, ma che è anche influenzata dalla presenza di un'altro elemento per il quale il decrescimento dell'attività indotta avviene più lentamente che per il ra lio; si tratta quindi probabilmente di minime traccie di torio presente nei tufi: infatti lo scostamento della curva di decrescimento da quella del radio è più sensibile per il filo attivato sul tufo che per quello attivato nell'atmosfera di Fiuggi ed inoltre anche il trattamento chimico del tufo dimostra che la sua grande attività non può essere dovuta a solo radio [1].

Dispersione atmosferica. — Come già avemmo occasione di accennare altrove la dispersione d'elettricità atmosferica ossia la conducibilità dell'aria nella regione di Fiuggi è assai elevata ed è tanto più elevata quando più ci si avvicina alla piccola valle circondata dalle colline di tufi dove si trova la sorgente. Le prime esperienze eseguite da noi nei magazzini della Società Fiuggi erano fatte soltanto col solito scopo di provare, come si dice, gli apparecchi nell'aria vuoti prima di adoperarli o per l'acqua o per altri

[1] Vedere gli interessanti lavori di G. A. Blanc su questo argomento e specialmente quello intitolato « Sulla presenza di torio nel suolo a Roma » (Rend. Lincei, febbraio 1908). Il Blanc ha messo in rilievo che i prodotti di trasformazione del torio hanno una parte notevole nei fenomeni di radioattività atmosferica e che emanazione torica si riversa continuamente dal suolo nell'atmosfera.

prodotti della regione. Ci accorgemmo subito dell'elevata dispersione atmosferica che regnava dovunque ed eseguimmo allora una serie di esperienze in luoghi diversi allontanandoci mano mano dalla sorgente. Le esperienze che riportiamo furono tutte eseguite con l'elettroscopio di Elster e Geitel a recipiente metallico superiore, più specialmente costruito per misure di dispersione atmosferica: il recipiente superiore si teneva senza il fondo in modo da lasciar l'aria circolare più liberamente intorno al dispersore. Le esperienze furono tutte eseguite ai primi di maggio del 1906 con tempo sereno e tranquillo.

1) aria del cortile dell' Istituto chimico di *Padova*	72	Volt ora
2) *Fiuggi* — magazzino delle bottiglie	338	»
3) sul ponticello dietro il magazzino verso la buvette	338	»
4) sotto il chiosco della buvette	278	»
5) nel laboratorio dove s'imbottiglia	291	»
6) nella cava di tufo a destra della sorgente dietro il magazzino (questa cava è completamente arieggiata)	654	»
7) nella grotta dove si trovano le polle d'acqua .	2300	»
8) al ponte sulla strada di Acuto	499	»
9) nel boschetto sulla collina a destra di chi guarda la grotta e circa al livello di questa	406	»
10) id. più avanti (al livello della cannella pubblica)	321	»
11) id. sulla strada ultima verso la via postale . .	403	»
12) id. più avanti dopo la strada	263	»
13) nella cava della pozzolana (tufo) distante circa 500 m. dalla sorgente (la cava è abbastanza arieggiata nel posto dove si fece la misura) .	1300	»
14) bosco sulla collina a sinistra della grotta a ca.	372	»
200 m. da questa	372	»
15) id. al livello della grotta	319	»

Come si vede, si tratta di dispersioni assai forti che diventano poi assolutamente eccezionali quando ci si avvicini molto ai tufi come nelle cave a cui si riferiscono le esperienze 6) e 13). A dare l'elevatissimo valore di 2300 Volt all'ora nella grotta delle polle contribuisce senza dubbio anche il fatto che il luogo è chiuso ed umido, ma per massima parte vi contribuisce il fatto della presenza di diverse polle dell'acqua così notevolmente radioattiva.

La radioattività dell'aria di questa grotta abbiamo voluto misurarla anche con l'apparecchio a campana solito, come si farebbe per misurare l'attività di un gas e mettendoci in condizioni diverse: ottenemmo i seguenti valori:

1) aria dell'Istituto di P·dova . . . . 12 Volt ora
2) aria del magazzino di Fiuggi . . . . 100 »
3) aria della grotta:
   3*a*) dopo semplice aereazione della campana per alcuni secondi nella grotta . . . . 1200 Volt
   3*b*) dopo un'ora di soggiorno della campana nella grotta . . . . 2400 »

Evidentemente il valore più attendibile è il 3*a*). Di quest'aria della grotta portammo con noi una damigiana piena a Padova: il riempimento avvenne in modo semplice e sicuro portando la damigiana piena d'acqua in grotta, vuotandola là dentro e chiudendola poi ermeticamente con tappo di gomma. Quest'aria esaminata poi a Padova dopo 5 giorni dalla raccolta diede il valore di 501 Volt-ora, dopo 7 giorni 303 Volt ora. Si avrebbero quindi i seguenti valori.

aria grotta Fiuggi				*per l'emanazione del radio*	
tempo	0	Volt	1200	tempo 0	100
»	5 giorni	»	501	» 5 giorni	40
»	7 »	»	303	» 7 »	26

Anche in questo caso il decrescimento dell'attività coincide quasi esattamnete con quello dell'emanazione di radio, come si era trovato per l'acqua: è logico che come si comporta l'acqua, si comporti anche l'aria che le sovrastà continuamente.

Ozono e gas disciolti nell'acqua — Già abbiamo detto che il Cerasoli affermò che l'ozono era disciolto nell'acqua di Fiuggi e che poi lo Zinno nè determinò la quantità, constatando inoltre un'eccedenza di ossigeno rispetto a quella contenuta normalmente nelle acque. Ecco i risultati analitici dello Zinno:

Un litro d'acqua contiene:	ossigeno cmc.	17,36
ozono	»	2,00
anidride carb.	»	15,87
azoto	»	9,33
	Totale »	44,56

Inoltre lo Zinno constatò anche la presenza di notevoli quantità di ozono nell'atmosfera di Fiuggi e precisamente di circa $\frac{1}{470000}$, facendo le determinazioni con la scala ozonometrica di Houzeau. Noi non vogliamo ora entrare in discussione circa la presenza e la possibilità della presenza dell'ozono nell'acqua; certo alle prove diversissime da noi eseguite l'acqua non manifestò mai proprietà ossidanti. Anche l'analisi dei gas disciolti, che noi eseguimmo in epoche diverse, ci diede risultati all'incirca normali: per quest'analisi prelevammo sempre dell'acqua direttamente alla sorgente con palloni di vetro da circa due litri che venivano completamente riempiti e chiusi poi a tenuta perfetta con tappi di gomma forati e provvisti di tubi di vetro: l'estrazione dei gas veniva fatta con una pompa a mercurio scaldando l'acqua a 60-70°; l'analisi veniva fatta col metodo Hempel considerando come azoto il gas che resta dopo l'assorbimento dell'anidride carbonica e dell'ossigeno. Ecco i nostri risultati:

1) acqua raccolta alle cannelle nel laboratorio dove s'imbottiglia (gennaio 1906)

Un litro contiene	CO_2	=	cmc.	20,6
» »	O_2	=	»	4,5
residuo	N_2	=	»	15,3
			Totale	40,4

2) Id. id.

Un litro contiene	CO_2	=	cmc.	23,4
» »	O_2	=	»	2,6
	N_2	=	»	15,7
			Totale	41,7

3) acqua raccolta direttamente alle polle (agosto 1906)

Un litro contiene	CO_2	=	cmc.	29
» »	O_2	=	»	4
» »	N_2	=	»	17
			Totale	50

Come si vede, queste analisi, che diversificano notevolmente da quelle dello Zinno, non portano a nessun risultato eccezionale: la coincidenza dei diversi risultati ottenuti è sufficiente trattandosi

di estrazione e di analisi di gas sciolti in un'acqua; anche la maggior quantità di gas risultante dall'analisi 3) in confronto con le altre due è spiegabilissima se si osserva che per l'analisi 3) l'acqua fu raccolta proprio all'origine dove si trova in istato di perfetta quiete, mentre per le analisi 1) e 2) fu raccolta alle cannelle dove arriva dalle polle dopo un percorso di parecchi metri e quindi dopo una notevole agitazione: è logico quindi che uscendo all'aria sia un po' più povera di gas.

Circa all'ozono, se le nostre esperienze non confermarono quelle dello Zinno per l'acqua, le confermarono invece per l'atmosfera circostante alla sorgente di Fiuggi. L'ozono vi è presente ed in quantità certo notevole perchè tutte le reazioni qualitative da noi provate riuscirono assai nette e pronte. Eseguimmo tutte le migliori reazioni dell'ozono con carte reattive preparate al momento sul posto esponendole tanto a luce diffusa (mai però troppo viva) quanto a luce debole verso sera e ottenendo sempre risultati positivi. Oltre alle reazioni con le carte all'ioduro potassico e amido, al tornasole e ioduro potassico, alla fenolftaleina e ioduro potassico, alla tintura di guaiaco (in soluzione di cloralio), provammo anche quella della « tetrabase « (tetrametil, p. p. diamidodifenilmetano in soluzione metilica) consigliata da Arnold e Mentzel (1) come più sicura delle altre e non influenzata dalla presenza dalle altre comuni sostanze ossidanti possibili nell'atmosfera: anche questa reazione diede risultato positivo. Le reazioni sono pronte, manifestandosi in 4-5 minuti, in vicinanza dei tufi e anche sul piazzale della sorgente che è circondata dalle colline di tufo: man mano che dalla sorgente e dalle colline di tufo ci si allontana, la reazione diventa più lenta e sembra seguire la stessa diminuzione che subiscono i valori della dispersione atmosferica mano mano che ci si allontana dalla regione della sorgente. Noi riteniamo che questa forte ozonizzazione dell'aria, che pare essere in così stretta relazione con la radioattività dell'aria stessa, abbia la sua causa principale nell'azione esercitata dalle roccie radioattive sull'ossigeno atmosferico: è noto già dalle ricerche di Curie come i sali di radio abbiano la proprietà di ozonizzare l'aria e sono esperienze che può ripetere facilmente chi abbia a disposizione una piccola quan-

(1) Berichte d. Deutsch. chem. Gesell. 1902, p. 1324 e 2902.

tità di sale di radio: anche noi abbiamo fatto esperienze in proposito con una nostra soluzione contenente 5 mmgr. di bromuro di radio sciolti in 30 cc. d'acqua. Introducendo aperta la boccetta contenente la soluzione in un pallone pieno d'aria della capacità di 5 litri e chiudendo il pallone con un vetrino smerigliato, dopo 4-5 ore di soggiorno della soluzione di radio, si sente nettamente nel pallone l'odore d'ozono e se ne possono produrre le reazioni: se il pallone viene chiuso invece per es. con un tappo di gomma, l'odore d'ozono non si sente più. Con tutta probabilità quindi la presenza attorno alla sorgente di Fiuggi di grandi masse di rocce radioattive è causa dell'ozonizzazione dell'aria.

Azione catalizzatrice. — Nonostante che le nostre ricerche avessero già messo in evidenza alcune proprietà nuove nell'acqua di Fiuggi, pure non ci pareva ancora che tutte insieme le proprietà conosciute di quest'acqua fossero sufficienti a spiegare la potente azione ch'essa esercita sull'organismo e su determinate sostanze. Ci parve inutile occuparci ancora della composizione chimica dell'acqua dopo la magistrale analisi del nostro amico Prof. Marino Zuco; occasionalmente soltanto determinammo ancora il residuo fisso e le sostanze organiche: non potemmo che confermare i risultati già noti e la straordinaria purezza dell'acqua, onde appare evidente ch'essa si è mantenuta sostanzialmente la stessa dall'epoca in cui il Marino Zuco fece la sua analisi. cioè dal 1888 fino ad oggi.

Circa alle sostanze organiche constatammo che l'acqua di Fiuggi non ne contiene più di un'acqua distillata comune: 100 cc. d'acqua riducono 3 cc. di soluzione di permanganato $^{N}/_{100}$; la nostra acqua distillata comune riduceva lo stesso; questa quasi assoluta assenza di sostanze organiche ha grande importanza, oltre che per sè stessa anche per ragioni che vedreme tra poco. Avemmo anche occasione di riconoscere l'azione rinomata dell'acqua di Fiuggi sui calcoli: essa è assai diversa da quella di una comune acqua potabile e dell'acqua distillata. Un calcolo messo nell'acqua di Fiuggi rapidamente la intorbida accennando a disgregarsi, specialmente restando intaccata la sua compagine, mentre nell'acqua distillata questo fenomeno non si produce o si produce dopo un tempo molto più lungo. Ma qui ci fermiamo non volendo invadere il campo degli altri. Come più sopra dicevamo, a questo punto delle nostre ri-

cerche le ragioni dell'azione dell'acqua di Fiuggi ci parevano ancora in gran parte poco spiegate. Rivolgemmo allora ad altri fatti la nostra attenzione. Guidati dal concetto che le tracce di vanadio ed anche quelle di uranio che eventualmente fossero contenute nell'acqua potessero mostrare la loro azione, se allo stato colloidale, impartendo all'acqua un'azione catalizzatrice, per quanto lieve, analoga a quella che hanno appunto i metalli colloidali, i così detti fermenti inorganici e i veri e propri fermenti e gli enzimi, noi abbiamo esperimentato con quei processi che ci offre la chimica fisica, sull'acqua di Fiuggi, specialmente studiando la sua azione rispetto all'acqua ossigenata che dai fermenti organici ed inorganici viene decomposta. Noi ci siamo persuasi facilmente che la sua azione è in questo senso sufficientemente energica, tale da non lasciar dubbio in proposito. È evidente che la decomposizione dell'acqua ossigenata da parte di un'acqua minerale può esser causata ed accelerata da diverse sostanze: possono essere sostanze organiche, possono essere sostanze minerali ossidabili e possono essere infine fermenti inorganici. Per l'acqua di Fiuggi non possono essere le sostanze organiche perchè non ce ne sono, o per lo meno l'effetto prodotto dalle tracce presenti non dev'essere superiore a quello dell'acqua distillata; è assai poco probabile che sieno sostanze minerali ossidabili perchè l'analisi del Prof. Marino non ne indica la presenza, non resta quindi che l'ipotesi di metalli colloidali o in genere di sostanze colloidali catalizzatrici.

Noi confrontammo dapprima l'azione dell'acqua di Fiuggi sull'acqua ossigenata quantitativamente con l'azione esercitata dall'acqua distillata e da altre acque potabili e minerali seguendo il metodo già seguito da Brode nello studio qualitativo della catalisi della reazione tra acqua ossigenata e acido iodidrico (1); si confrontò cioè l'influenza delle diverse acque sulla reazione tra HJ e H_2O_2. Si notò subito che la reazione per l'acqua di Fiuggi avviene molto più rapidamente che per le altre acque. Anche qui però si devono ricordare tutte le possibili influenze sulla scomposizione dell'acqua ossigenata cui già accennammo più sopra: è certo che se la maggior parte delle acque ritarda la reazione tra HJ e H_2O_2 ciò è dovuto in gran parte al fatto che ci sono

(1) Zeitschr. f. phys. Che., *37*, 259, 1901.

nelle acque presenti delle sostanze le quali reagiscono con l'acqua ossigenata più velocemente dell'acido iodidrico: tali sostanze nell'acqua di Fiuggi mancano invece quasi affatto e la reazione quindi esperimentata è in questo caso più veloce: sperimentammo allora la decomposizione dell'acqua ossigenata sola operando di confronto con acqua di Fiuggi e acqua distillata; le esperienze vennero ripetute più volte sia nel laboratorio di Padova che a Fiuggi e venivano eseguite nel modo seguente: a 200 cc. dell'acqua in esame si aggiungeva un po' d'acqua ossigenata in modo che 10 cc. della soluzione risultante corrispondessero a ca. 12 cc. di soluzione di permanganato $^{N}/_{10}$; si chiudeva il recipiente e si titolava ad intervalli di alcuni giorni; si notò sempre già dopo 48 ore una differenza per l'acqua di Fiuggi di 0,2 cc. di permanganato, nessuna differenza per l'acqua distillata. La catalisi sembra in questo caso evidente, data la circostanza accennata più addietro che nell'acqua di Fiuggi mancano praticamente le sostanze organiche. È questo, crediamo, il primo esempio, è questa la prima volta che si è potuto constatare in un'acqua un'azione di questa specie ed il fatto ci sembra di molta importanza qualunque sia la causa a cui debba attribuirsi.

Considerazioni generali. — Concludendo ci sembra di poter affermare che, pur non pretendendo di aver dato e di dare ragione piena, completa spiegazione dell'efficacia terapeutica dell'acqua di Fiuggi, abbiamo però posto in rilievo due sue proprietà sin qui non conosciute e molto importanti, le quali potrebbero, non fosse altro, mettere sulla strada per giungere ad una completa spiegazione.

Prima di tutto la sua forte radioattività, come abbiamo detto, veramente eccezionale per un'acqua che serve per uso di bevanda, radioattività dovuta all'emanazione, che dà alla Fiuggi un posto eccezionale fra tutte, medicamentose e non medicamentose. Si è detto che l'emanazione e i sali di radio sono nocivi, e certo sembra che tali sieno indiscutibilmente in forti quantità; per quanto dagli studi sin qui fatti parrebbe che l'azione nociva dovesse ascriversi principalmente ai sali di radio in relazione coi raggi che emettono, anzichè all'emanazione, cosicchè essi agirebbero in modo comparabile sotto questo punto di vista ai raggi Röntgen. Qui però si tratta prima di tutto di emanazione e non di sali di radio, e poi

di quantità grandi in modo relativo, ma in modo assoluto di quantità minime, ed è anche provato che quantità minime di emanazione sono anzi assai benefiche all'organismo, e agevolano il ricambio materiale. Chi per il solo fatto che i sali di radio e l'emazione da essi prodotta, se concentrata, è nociva all'organismo, volesse concludere che un'acqua radioattiva lo è pure, commetterebbe un errore ben più grave che se in modo analogo volesse concludere, che le acque arsenicali sono addirittura dei veleni! E notisi che la quantità di emanazione contenuta in un ettolitro di acqua di Fiuggi non si può rappresentare che con una frazione assai piccola di un milimetro cubo! Del rimanente il fatto che molte delle acque più universalmente celebrate, come quella di Gastein, quella di Bath, molte del Baden, sono ricche in emanazione, è una prova — se anche non si vuole ammettere che essa sia causa dei benefici effetti — che certo non ne produce nessuno cattivo.

Si dirà — e si è detto in casi consimili — che questa proprietà, la radioattività, l'acqua la perde rapidamente. Su questo argomento ci sembra veramente che si ragioni sempre un pò male. La emanazione perde rapidamente la sua proprietà caratteristica, quella per la quale la riconosciamo, cioè la sua attitudine a render conducente l'aria, a scaricare gli elettroscopi: ma non è detto che essa sparisca, non può anzi sparire, se, come noto, è una vera e propria sostanza aeriforme, che si condensa a — 150°; e prima di trasformarsi in parte in elio, essa senza dubbio ha una lunga vita, della quale quasi nulla sappiamo, e quindi non si può in nessun modo affermare o ritenere che per il solo fatto di non rivelarsi più come gas radioattivo essa sparisca addirittura, e non possa mantenere od acquistare proprietà terapeutiche importantissime, più importanti forse di quelle che ha quando si manifesta come materia radioattiva. Sarebbe lo stesso che dire — sino ad un certo punto — che del ferro magnetico diventa inattivo sull'organismo, perchè ha perduto il suo magnetismo, mentre il magnetismo è il fenomeno col quale si rivela, e l'azione è dovuta all'essere ferro! Quindi non crediamo si possa concludere — come spesso tacitamente o esplicitamente si fa — che un'acqua radioattiva, debba perdere anche eventualmente le sue proprietà terapeutiche che dalla emanazione, come sostanza, fossero in dipendenza: è questo

un lato della questione che nessuno sin qui aveva messo in evidenza, e sul quale richiamiamo l'attenzione degli idrologi.

Per queste considerazioni non si deve a nostro avviso escludere che in parte le proprietà benefiche dell'acqua di Fiuggi, principalmente quelle che si riferiscono alla sua azione sul ricambio possano attribuirsi al suo contenuto in emanazione, proprietà che si manterrebbero anche nell'acqua imbottigliata, e che si manifesterebbero in grado ancor più eminente nella cura sul posto, cura potentemente coadiuvata dalla ricchezza in emanazione, dal forte contenuto in ozono dell'aria nella valletta e sulle piccole colline circostanti dove la cura stessa si esplica.

L'azione catalitica dell'acqua di Fiuggi, alla quale senza dubbio crediamo doversi attribuire un'importanza assai grande — e ci auguriamo che altri studi possano far seguito a questo, sia riguardo all'acqua di Fiuggi stessa per parte di medici e di farmacologi, sia anche, per parte di chimici e fisici, sopra altre acque — quest'azione certo può stare in connessione colla presenza del vanadio, ai composti del quale già molte altre volte si sono attribuite energiche, quasi portentose proprietà ossidanti, alcune delle quali veramente si manifestano in grado eminente, onde l'applicazione dell'acido vanadico nell'industria tintoria, come potente trasportatore di ossigeno del clorato potassico.

E' noto che bastano traccie di metalli colloidali, o dei loro ossidi pur colloidali, traccie appena svelabili ad una analisi accurata per produrre azioni energiche catalitiche, le quali azioni catalitiche spesso si manifestano come aventi per risultato fortissime ossidazioni.

Ed è anche noto come da uomini competenti, da scienziati di primo ordine, quali il compianto Meyerhoffer, si è richiamata l'attenzione dei medici, degli idrologi e dei chimici sulla possibilità che alcune delle azioni più misteriose, o, diciamo meglio, meno spiegate e meno spiegabili delle acque minerali si debbano a queste sostanze colloidali in quantità così piccole, da non essere svelate all'analisi comune. Si è obiettato: tutto questo è possibile, ma niente si può affermare se questi colloidi non si sono trovati, constatati. L'obiezione non avrebbe grandissimo valore in sè perchè si potrebbe anche dire che tali sostanze, come p. es., tra le più comuni, la silice, potrebbero esercitare la loro azione, diversa da

quella che noi conosciamo come loro propria, pel solo fatto di trovarsi allo stato colloidale, e anche eventualmente in uno stato colloidale diverso da quello generalmente conosciuto, mentre all'analisi le determiniamo nella loro forma pesabile, senza nulla sapere dello stato speciale in cui si trovano nell'acqua; è questo anzi un problema del quale intendiamo occuparci. L'obiezione poi ha anche meno valore quando si tratti di sostanze rilevate sì dall'analisi qualitativa, ma che si trovino in quantità non dosabile.

Nel caso dell'acqua di Fiuggi noi abbiamo, in relazione con questa ipotesi, due fatti importantissimi: 1° che l'acqua realmente è dotata di azione catalizzatrice; 2° che essa contiene metalli rari, tra i quali il vanadio, il cui ossido, l'acido vanadico allo stato colloidale, anche in quella forma che noi conosciamo, ha una ben netta azione catalizzatrice, e che sappiamo poi essere un fortissimo ossidante in certe determinate condizioni. E non vi ha dubbio che tutto quello che è a nostra conoscenza sull'acqua di Fiuggi, sulla sua azione come bibita, sugli effetti della cura, va perfettamente d'accordo collo ammettere che ad essa deve ascriversi una azione fortemente ossidante, fortemente energica sulle sostanze organiche, analoga a quella di alcuni enzimi; azione che può essere intensificata sul posto dall'aria vivificatrice, facilitante attivamente il ricambio. Che l'azione catalizzatrice si debba all'emanazione disciolta, se non lo possiamo escludere assolutamente, nondimeno per ragioni di indole qualitativa e quantitativa è da ritenersi come del tutto improbabile. Alcuni fenomeni, alcuni fatti constatati veramente dalla esperienza secolare (altri affermati sono fantastici) vanno d'accordo con quanto abbiamo ammesso: così il rapido attacco delle roccie, specialmente del calcare ippuritico contenente sostanze organiche, così l'azione fortemente imbiancante sopra la biancheria, ed il rapido consumarsi di questa, così l'ossigeno che alla sorgente si dice essersi trovato in quantità talmente grande da potersi fare l'esperienza nota col fuscellino, così il fatto constatato dal Marino Zugo, di avere avuto una volta un gas che poteva bruciare, tutti questi fatti possono trovare la loro spiegazione nell'azione ossidante dell'acqua e nel suo contenuto in emanazione, la quale, come è noto, decompone l'acqua nei suoi elementi.

Prima di chiudere, sopra due punti vogliamo richiamare l'attenzione dei medici, dei climatologi e degli idrologi. Primo, sulla

utilità che vi potrebbe essere ad impiegare l'acqua di Fiuggi anche per uso di bagni; secondo, sulla correlazione, da noi messa in evidenza, tra l'ozonizzazione dell'aria e la radioattività delle roccie.

Noi ci auguriamo che i nostri studi siano accompagnati e seguiti da quelli dei fisici e dei medici, ben lieti di avere contribuito a mettere maggiormente in evidenza una delle migliori e più singolari acque, che vanti il nostro paese, e ad avere fatto fare almeno un passo avanti alla spiegazione del mistero, che ancora circonda l'azione potentemente benefica dell'acqua della fonte di Fiuggi.

Padova-Pisa, ottobre 1907.

Sui processi chimici che accompagnano la germinazione dei semi.

Nota di F. SCURTI e A. PARROZZANI.

(Giunta il 4 dicembre 1907).

In una nota precedente (1) noi abbiamo esposto le trasformazioni che subiscono le sostanze albuminoidi dei semi di croton, quando su di essi si fa agire opportunamente il fermento proteolitico contenuto nel seme stesso, e abbiamo dimostrato come allora dalle complesse molecole albuminoidee prendono a poco a poco origine una serie di composti azotati semplici e cristallizzabili, quali l'arginina, l'istidina, la lisina, la leucina, la fenilalanina, ecc.

Poichè nel complesso tali composti si dimostrano all'analisi elementare e alle proprietà fisiche e chimiche identici con quelli che dagli albuminoidi si ottengono per azione degli acidi minerali, e poichè d'altra parte essi sono stati qua e là realmente riscontrati nei semi germinanti, noi ne abbiamo dedotto che tali scissioni dovevano avere molta analogia con quelle che avvengono naturalmente durante il processo germinativo.

(1) Scurti e Parrozzani. Sulla presenza di un enzima proteolitico nei semi di croton e sull'azione che esso esercita sugli albuminoidi con cui si trova associato. Gazz. chim., 1907, parte I, pag. 488.

Volendo dare la prova sperimentale di questa deduzione noi avevamo pensato di studiare i composti che si originano durante la germinazione dei semi di croton, però due difficoltà, quella di procurare una sufficiente quantità di semi dotati di potere germinativo e l'altra non minore di portarli a regolare germinazione in un ambiente così diverso dai luoghi di origine, ci hanno indotto a ricercare un materiale più adatto allo scopo. Noi lo abbiamo trovato nei semi di girasole che germinano con grande facilità anche a temperatura ordinaria, e la cui farina al pari di quella dei semi di croton per digestione con acqua acidulata con acido acetico in termostato a 30° subisce una profonda scissione idrolitica dovuta egualmente ad attività enzimatica. Al posto delle sostanze proteiche del seme si trovano allora una serie di composti azotati semplici e cristallizzabili.

Noi abbiamo studiato la natura di questi composti e li abbiamo poi paragonato con quelli che si riscontrano nei germogli etiolati degli stessi semi.

Per avere un esatto punto di riferimento noi abbiamo prima operato la scissione nel termostato, seguendo il progredire della idrolisi mediante continue determinazioni di azoto proteico e solubile (1) nella massa liquida. Quando dalle cifre ottenute abbiamo rilevato che la quantità di composti azotati solubili formatisi era sufficiente, noi abbiamo arrestato l'esperienza, calcolando in pari tempo il rapporto fra l'azoto totale e quello non precipitabile dall'idrossido di rame secondo Stutzer. Quindi abbiamo messo a germinare i semi nell'oscurità e determinando giornalmente (a partire dal sesto giorno) in un certo numero di piantine l'azoto totale e il solubile, abbiamo arrestato la germinazione quando il loro rapporto era pressochè uguale a quello ottenuto per digestione. Noi abbiamo visto verificata questa condizione dopo 9 giorni di germinazione al buio.

Nel liquido di spremitura dei semi e nell'estratto acquoso dei germogli etiolati abbiamo allora eseguito col processo che sarà dettagliatamente descritto più avanti, la ricerca dei composti azotati.

(1) Chiamiamo qui «solubile» l'azoto non precipitabile dall'idrossido di rame secondo Stutzer.

Noi abbiamo trovato in entrambi i liquidi gli stessi derivati, cioè due basi nucleiniche la *xantina* e l'*ipoxantina* provenienti dalla demolizione delle nucleine ([1]); tre basi essoniche l'*arginina*, la *istidina* e la *lisina*, uno *sciroppo* incristallizzabile contenente uno o più aminoacidi che non abbiamo potuto per la piccola quantità identificare, ma che avevano in comune due proprietà, di essere precipitabili dal nitrato mercurico e non precipitabili dall'acido fosfowolframico, finalmente un'amina alcoolica, la *colina* proveniente senza dubbio dalla scissione delle lecitine. Di più nel liquido proveniente dai semi in digestione àbbiamo riscontrato una non indifferente quantità di *tirosina*, che non abbiamo trovato nei germogli.

Dal complesso di questi risultati emerge come la germinazione naturale, non è, per quel che riguarda gli albuminoidi, che una ordinaria proteolisi perfettamente analoga a quella che gli albuminoidi isolati darebbero per azione dei fermenti isolati ([2]).

Col progredire del periodo germinativo cessa però la semplicità del processo, poichè i composti semplici originatisi vanno ben presto soggetti al consumo, per modo che la loro percentuale si abbassa e qualcuno comincia a sparire, o per lo meno si riduce ad una quantità insufficiente per il suo riconoscimento; è così che si spiega la mancanza di tirosina nei germogli, quando la formazione di questo aminoacido a spese degli albuminoidi del seme era stata già accertata dal saggio per digestione ([3]).

La conseguenza interessante di tutto questo è che la prima fase della germinazione naturale, mercè la via da noi segnata, può essere riprodotta artificialmente con la più grande facilità senza ricorrere al processo vitale, anzi col vantaggio di una mag-

([1]) Vedi in proposito l'interessante memoria di Schulze « Ueber den Abbau und den Aufbau Organischer Stickstoffverbindungen ». Landwirt. Iahbüchern. XXXV, 1906, pag. 621.

([2]) A conclusioni analoghe è pervenuto anche Schulze per una via completamente diversa, studiando cioè i composti azotati semplici che compaiono nei germogli nei diversi periodi del loro sviluppo (Zeit. für physiol. Chem. 1898, *24*, pag. 18; 1900, *30*, pag. 241; 1903, *38*, pag. 199 e 1906, *47*, pag. 507.

([3]) Bertel recentemente (Ber. d. deutsch. Bot. Ges. 1902, 20, pag. 454) con una serie di osservazioni sul Lupinus albus ha dimostrato che la tirosina si trasforma facilmente in acido omogentisinico, il quale poi per ulteriori ossidazioni viene decomposto.

giore precisione, poichè limitandosi qui la demolizione alle semplici azioni idrolitiche, viene ad essere evitata la scomparsa parziale o totale dei prodotti della proteolisi, non soggetti a trasformazione di sorta come nella germinazione naturale.

Ma si ha ancora di più. Nella ricerca dei composti azotati che si originano dagli albuminoidi nella *digestione* e *nel periodo iniziale* della germinazione naturale, noi non abbiamo osservato la presenza di asparagina, che comparisce nel periodo più avanzato del processo germinativo. Questo fatto conferma pienamente le vedute di Schulze sulla formazione di questo aminoacido, secondo le quali esso non sarebbe un prodotto diretto della scissione albuminoidea, ma un prodotto secondario formantesi per speciali trasformazioni a spese dei prodotti primarii.

Sulla genesi di questo interessante composto che caratterizza la seconda fase del processo germinativo e costituisce la pietra fondamentale su cui è poggiata la teoria della rigenerazione degli albuminoidi nei vegetali, noi speriamo fra non molto di portare un nuovo contributo.

PARTE SPERIMENTALE.

I. *Idrolisi dei semi di girasole per digestione in termostato.*

Kg. 1 di semi di girasole finamente macinati vennero introdotti in un grande matraccio, addizionati di 3 litri di acqua, 200 cc. di acido acetico al 6 $^0/_0$ e 100 cc. circa di cloroformio, quindi lasciati in termostato alla temperatura di 30-35^0 avendo cura di agitare giornalmente la massa.

Trascorsi 14 giorni si cominciarono ad intervalli di 7-8 giorni a prelevare dei campioni di liquido (50 cc.) sui quali si determinava l'azoto solubile e quello precipitabile dall' idrossido di rame secondo Stutzer. I risultati ottenuti nel corso dell'esperienza durata 38 giorni (15 aprile-22 maggio), riportati a 100 cc. di liquido sono i seguenti:

	Azoto proteico	Azoto solubile
29 aprile (14 giorni di digestione)	gr. 0,080	gr. 0,207
7 maggio (23 » »)	» 0,089	» 0,236
14 maggio (30 » »)	» 0,075	» 0,271
22 maggio (38 » »)	» 0,067	» 0,270

La proteolisi è da queste cifre resa manifesta.

Per stabilire il rapporto fra l'azoto totale e quello passato sotto forma di composti solubili, noi abbiamo prima calcolato l'azoto contenuto nel chilogrammo di semi, sapendo che il contenuto dei semi di azoto era del 2,25 %, quindi l'azoto solubile contenuto nel liquido di esperienza, e dividendo le due cifre abbiamo ottenuto un valore $\frac{\text{N totale}}{\text{N solubile}}$ pressochè eguale a 3.

Venne istituita anche una seconda esperienza allo scopo di osservare l'andamento dell'idrolisi in un ambiente più debolmente acido. A tale scopo si introdussero in un secondo matraccio kg. 1 di semi polverizzati, 3 litri di acqua e 200 cc di acido acetico all'1 $^1/_2$ %. La massa come al solito venne addizionata di cloroformio agitata e lasciata in termostato. La durata dell'esperienza fu egualmente di 38 giorni.

I risultati ottenuti prelevando i campioni contemporaneamente a quelli dell'esperienza precedente riportati a 100 cc. di liquido sono stati i seguenti:

	Azoto proteico	Azoto solubile
29 Aprile (14 giorni di digestione)	gr. 0,095	gr. 0,143
7 Maggio (23 » » »)	» 0,104	» 0,170
14 Maggio (30 » » »)	» 0,173	» 0,210
22 Maggio (38 » » »)	» 0,142	» 0,207

Da queste cifre risulta come pure essendo l'acidità del 0,2-0,3 % da noi precedentemente stabilita, la più favorevole all'azione dei fermenti, tuttavia essa può essere diminuita fortemente senza che si avveri un notevole indebolimento del processo proteolitico.

Le due masse vennero quindi riunite e filtrate, il residuo fortemente spremuto e poi lavato con acqua bollente. I diversi liquidi vennero infine riuniti per essere trattati come è detto più sotto.

II *Separazione dei composti azotati solubili formatisi per digestione dei semi in termostato.*

Il liquido ottenuto come è stato ora riferito venne trattato con acetato basico di piombo fino a precipitazione completa. Il liquido filtrato concentrato alquanto a b. m. venne addizionato di acido solforico nella proporzione del 5 % circa, liberato per filtrazione dal solfato di piombo e infine precipitato con una soluzione concentrata di acido fosfowolframico.

Questo reattivo produsse un precipitato voluminoso (*precipitato dell'acido fosfowolframico*), il quale venne raccolto sul filtro alla pompa e lavato con acido solforico al 5 %. Il liquido filtrato, liberato dall'acido fosfowolframico e solforico con acqua di barite, venne trattato con soluzione di nitrato mercurico. Anche questo reattivo produsse un precipitato che venne come il precedente raccolto e lavato, (*precipitato mercurico*).

Precipitato dell'acido fosfowolframico.

a) *Basi xantiche* [1]. — Il precipitato prodotto dall'acido fosfowolframico, sospeso in acqua, venne decomposto con barite caustica in soluzione concentrata e calda. La barite venne aggiunta fino a che il liquido acquistò reazione marcatamente e persistentemente alcalina. Si eliminò in seguito dal liquido filtrato l'eccesso di barite mediante CO_2, si neutralizzò esattamente con acido nitrico, si concentrò convenientemente a b. m. e infine si precipitò con nitrato di argento.

Il precipitato raccolto sul filtro alla pompa e lavato, venne trattato con acido nitrico caldo (densitá 1,1) che lo sciolse completamente. Dal liquido acido per raffreddamento non tardò a separarsi una sostanza in bellissimi cristalli aghiformi, che furono raccolti sopra un piccolo filtro, lavati e quindi decomposti con HCl diluito a b. m. La soluzione separata per filtrazione dal cloruro di argento e svaporata fino a secchezza, lasciò un residuo dotato delle seguenti proprietà. Esso era solubile in acqua e la soluzione non precipitava con ammoniaca, [2] nè con acido metafosforico [3] (assenza di guanina) e neppure con picrato di sodio secondo Bruhns [4] (assenza di adenina). Trattata con solfato di rame e bisolfito sodico secondo Krüger [5], diede un precipitato

(1) Per la separazione di questi composti abbiamo seguito il processo di Schulze Land Versuchsst. *59*, 1904 pag. 344.

(2) Schulze, Steigert e Bosshard, Untersuchung über die stickstoffhaltigen. Bestandtheile einiger Rauhfutterstoffe. Land. Versuchsst. XXXIII, pag. 92.

(3) Wulff. Beiträge zur Kenntniss der Kucleinbasen Zeit. für physiol Chem. XVII. 501.

(4) Bruhns Zeit für physiol. Chem. XIV, 536.

(5) Krüger, Uber die Fällbarkeit der Harnsäure und der Basen der Harnsäuregruppe als Kupferoxydulverbindungen. Zeit für physiol. Chem, XVIII, pag. 356.

bianco, con solfato di rame e iposolfito un liquido limpido a freddo e un precipitato bianco a caldo. Queste sono le proprietà dell'ipoxantina, con cui inoltre perfettamente si accordano la forma cristallina e le proprietà del composto argentico.

Il liquido nitrico da cui per raffreddamento si era separato il nitrato di argento-ipoxantina per addizione di ammoniaca formò un precipitato gelatinoso, che raccolto sul filtro e lavato prima con soluzione ammoniacale e poi con acqua e infine decomposto con H_2S, fornì un liquido colorato in giallo, dal quale per concentrazione si separò una polvere cristallina, che alle reazioni specifiche e all'analisi venne ben presto riconosciuta per xantina. Infatti:

1.° Essa era facilmente solubile in acqua e la soluzione acidificata con acido nitrico, precipitava in giallo con acido fosfomolibdico (reazione di Kerner) (1).

2.° Precipitava in bianco con cloruro mercurico (Dürr) (2).

3.° Trattata con acqua di cloro in eccesso, svaporata a secco, poi sottoposta ai vapori di ammoniaca, diede una colorazione rosea, che diventò violetta per addizione di potassa (reazione di Weidel) (3).

Finalmente seccata a 125-130°, (4) diede alla determinazione dell'azoto i seguenti risultati: gr. 0,1221 di sostanza fornirono cc. 38,9 di azoto. T. 14° e H corr. 740 mm.; trovato N % 36,48; calcolato per $C_5H_4N_4O_2$ 36,84.

b) *Basi essoniche.* — Il liquido, dal quale vennero separate le basi nucleiniche, fu addizionato di nitrato di argento fino a che saggiando il liquido con acqua di barite secondo la tecnica da noi descritta in una precedente memoria (5), si ottenne un precipitato giallo-bruno. A questo punto si aggiunse al liquido a piccole porzioni della barite finamente polverizzata fino a reazione marcatamente alcalina. Si formò un precipitato che si raccolse sul filtro alla pompa e si lavò con acqua contenente sciolta un po' di barite. Sottoposto ad una ulteriore separazione secondo le norme di Kossel e Kutscher (6), esso si dimostrò costituito da un miscuglio di

(1) Kerner, Merk's Reagentien Verzeichnis, pag. 76.
(2) Dürr, Ann. der Chem. und Pharm. *134.* pag. 45.
(3) Weidel, A. 158, pag. 365.
(4) Vedi Horbaczewski Ueber krystallisirtes Xantin und Guarnin Zeit. für physiol. Chem. *23*, pag. 226.
(5) Scurti e Parrozzani. Questo periodico, 1907, pag. 488.
(6) Kossel e Kutscher, Beiträge zur Kenntnis der Eiweisskörper Zeit. für physiol. Chem. *31*, pag. 165.

composti argentici dell'istidina e dell'arginina. Si riuscì infatti ad ottenere del cloridrato di istidina. $C_6H_9N_3O_2.2HCl$ che fu identificato al punto di fusione, alla forma cristallina e alla determinazione dell'azoto (N % 18,60), e del nitrato di arginina $C_6H_{14}N_4O_2.2HNO_3$ riconosciuto alla forma cristallina (¹), al comportamento con l'acetato di uranio, alla reazione di Schulze e Winterstein (²) col ioduro doppio di mercurio e potassio (l'arginina non precipita, ma aggiungendo un po' di soda si forma un abbondante precipitato bianco) e finalmente al caratteristico composto che il sale fornisce con l'ossido di rame idrato.

Nel liquido rimasto dopo la separazione dei composti argentici dell'istidina e dell'arginina si ricercarono le altre basi precipitate dell'acido fosfowolframico. A tal'uopo esso fu acidificato con acido solforico e poscia sottoposto alla corrente di H_2S. Separati per filtrazione il solfato di bario e il solfuro di argento precipitatisi, il liquido venne svaporato alquanto per scacciare l'idrogeno solforato, poi neutralizzato con idrato di bario e infine svaporato fino a che i sali inorganici cominciarono a cristallizzare. Dalle acque madri separate dai cristalli si separò prima la potassa mediante acido tartarico, poi la barite mediante acido solforico e il liquido filtrato si riprecipitò con un eccesso di acido fosfowolframico. Il precipitato venne scomposto come al solito con la barite caustica, l'eccesso di bari e allontanata con CO_2 e il liquido ottenuto neutralizzato con HCl venne svaporato fino a secchezza.

La riprecipitazione delle basi viene fatta allo scopo di trasformarle nei cloridrati corrispondenti, che si lasciano poi agevolmente separare per mezzo dell'alcool assoluto; i cloridrati di colina e stachidrina vi si sciolgono a freddo, quelli di betaina e trigonellina a caldo, il cloridrato di lisina è insolubile in questo solvente.

Allo scopo di isolare anzitutto questa ultima base trattammo il residuo con alcool assoluto e bollente.

I diversi estratti alcoolici riuniti furono conservati per la ricerca della colina, betaina ecc., il residuo rimasto venne sottoposto agli opportuni trattamenti per l'identificazione della lisina. A tal'uopo dal cloridrato venne rimessa ancora una volta in libertà

(¹) Gudlewitsch. Zeit für physiol. Chem. *27*, pag. 190.
(²) Barral. Précis d'analyse chim. biol. pag. 182.

la base, che venne sciolta in alcool e trasformata in picrato per trattamento con una soluzione alcoolica di acido picrico secondo Kossel [1].

Il precipitato formatosi, dopo un riposo di parecchie ore fu raccolto sul filtro, lavato con piccole quantità di alcool assoluto e poi cristallizzato dall'acqua. Si ottenne così del picrato di lisina in cristalli gialli aghiformi, che raccolti, lavati cen alcool ed etere, seccati fino a peso costante e infine sottoposti alla determinazione dell'azoto col metodo di Kyeldahl-Iodlbauer diedero i seguenti risultati: gr. 0,5201 di sostanza saturarono cc. 68,2 di H_2SO_4 $^N/_{10}$; trovato: N $^0/_0$ 18,38; calcolato per $C_6H_{14}N_2.C_6H_2.(NO_2)_3OH$ 18,67.

c) *Colina.* — I liquidi alcoolici che potevano contenere i cloridrati di colina, betaina ecc. furono addizionati di una soluzione alcoolica di cloruro mercurico e lasciati in riposo per due mesi, dopo di che si separarono i grossi cristalli di sali doppii formatisi, che vennero lavati, sospesi in acqua e decomposti con una corrente di H_2S. Il liquido, separato per filtrazione dal solfuro mercurico, fu svaporato a b. m. sino a secchezza e il residuo trattato con alcool assoluto freddo che lo sciolse completamente (assenza di betaina e trigonellina). Essendo anche assente la stachidrina [2], il liquido venne saggiato direttamente per la colina; la presenza di questa base si rivelò subito alle reazioni specifiche e all'analisi del cloroplatinato.

Infatti la soluzione acquosa precipitò in giallo con l'acido fosfomolibdico e col ioduro doppio di potassio e mercurio, in rosso col ioduro doppio di potassio e bismuto e in bruno col ioduro di potassio [3].

Inoltre la soluzione alcoolica acidificata con acido cloridrico diede con una soluzione alcoolica di cloruro platinico un abbondante precipitato, che raccolto sopra un filtro, lavato con alcool e infine cristallizzato dall'acqua diede alla determinazione del metallo i seguenti risultati: gr. 0,1714 di sostanza fornirono gr. 0,0538 di platino; trovato Pt $^0/_0$ 31,40, calcolato per $(C_5H_{14}NOCl)_2PtCl_4$ 31,63.

(1) Hossel, loc. cit.

(2) Vedi in proposito E. Jahns. Vorkommen von Stachydrin in den Blättern von Citrus vulgaris. B. *29*, 1896, 2, 2065; Schulze, Ber. der deut. chem. Ges. 26, pag. 936, e Arch. d. Pharm. 231, 1893, pag. 305.

(3) Schulze e Winterstein, Zeit. für physiol. Chem. *40*, 1904, pag. 101.

Precipitato mercurico.

Tirosina. — Il precipitato mercurico spappolato in acqua fu decomposto con una corrente di H_2S. Il liquido separato dal solfuro di mercurio, venne svaporato alquanto a b. m. per scacciare l'H_2S, quindi neutralizzato con ammoniaca e concentrato sino a piccolo volume. Per raffreddamento cristallizzò una sostanza in forma di aggregati papillari, che raccolti sopra un filtro e lavati con acqua fredda, si lasciarono ben presto riconoscere come cristalli di tirosina. Essi infatti cristallizzarono dall'alcool ammoniacale in fini aghi bianchi, che apparivano sotto il microscopio riuniti in fasci ([1]), difficilmente solubili in acqua fredda, più facilmente in acqua calda, solubili in NH_3.

Versando sopra una piccola quantità di essi un poco di acido solforico concentrato, riscaldando a fiamma libera sino a soluzione completa, poi diluendo con acqua, neutralizzando con carbonato di bario, bollendo, filtrando e aggiungendo al filtrato a goccia a goccia una soluzione diluita di cloruro ferrico, si ottenne una magnifica colorazione violetta (reazione di Piria) ([3]). Inoltre sciogliendo un po' della sostanza in acqua bollente e aggiungendo un po' di chinone, si ottenne una colorazione rosea che diventò bruna dopo 24 ore (reazione di Wurster). Finalmente ossidata con acido nitrico mediante svaporamento della sostanza in presenza di questo acido, diede luogo a formazione di acido ossalico e di nitrotirosina riconosciuta alla colorazione rossa che assunse per aggiunta di una goccia di alcali (comportamento caratteristico della tirosina secondo Scherer).

Sciroppo incristallizzabile. Il liquido dal quale venne separata la tirosina, addizionato delle acque di lavaggio, fu svaporato fino a denso sciroppo e lasciato a cristallizzare sopra acido solforico nel vuoto. Anche dopo molto tempo esso non accennò affatto ad inizio di cristallizzazione. Venne allora eterificato con alcool e acido cloridrico secondo le norme di Fischer, ma neanche per questa via si riuscì all'identificazione del prodotto, poichè la quantità di etere ottenuto fu assolutamente insufficiente per il frazionamento nel vuoto e per le successive operazioni.

([1]) Hofmeister. Ann. Chem. Pharm. Bol. 189, pag. 16.
([2]) Schulze e Barbieri. Ber. d. deut. chem. Ges. *11*, I, pag. 710.
([3]) Piria. A. 82, pag. 241; vedi anche Staedler. A. 116, pag. 66.

3. *Germinazione dei semi di girasole nell'oscurità.*

Il giorno 16 giugno vennero messi a germinare su sabbia lavata 2 kg. di semi di girasole in una stanza buia. Dopo cinque giorni si cominciarono a prelevare un certo numero di piantine, circa una ventina, curando che rimanesse attaccato a ciascuno il perisperma del seme. Su questo campione si determinava l'azoto solubile e quello precipitabile dall'idrossido di rame secondo Stutzer. I risultati sono stati i seguenti:

23 giugno (6° giorno di germinazione):

Azoto proteico	0,031	
Azoto solubile	0,011	Rapporto $\frac{\text{N totale}}{\text{N solubile}}$ 3,8
Azoto totale	0,044	

24 giugno (7° giorno di germogliazione):

Azoto proteico	0,037	
Azoto solubile	0,015	Rapporto $\frac{\text{N totale}}{\text{N solubile}}$ 3,4
Azoto totale	0,052	

26 giugno (9° giorno di germogliazione):

Azoto proteico	0,040	
Azoto solubile	0,020	Rapporto $\frac{\text{N totale}}{\text{N solubile}}$ 3,0
Azoto totale	0,060	

A questo punto la germinazione venne arrestata e i germogli vennero raccolti e liberati dalla sabbia aderente mediante rapidi lavaggi con acqua calda. I liquidi di estrazione riuniti furono trattati come è detto più sotto.

4. *Separazione dei composti azotati semplici prodottisi nella germinazione.*

Seguendo il processo descritto sopra, noi abbiamo potuto separare dal precipitato prodotto dall'acido fosfowolframico, delle basi xantiche, delle basi essoniche e della colina. Fra le prime abbiamo riconosciuto l'ipoxantina e la xantina, identificata la prima alle reazioni specifiche già indicate, la seconda alle reazioni di Kerner, di Dürr, di Weidel e alla determinazione dell'azoto (N % 18,70). Delle basi essoniche erano anche qui presenti l'istidina, l'arginina e la lisina; della prima venne preparato il cloridrato (P. F. 225-230°),

della seconda il nitrato e il composto con l'ossido di rame idrato, della terza il picrato di cui fu determinato l'azoto totale col metodo di Kyeldahl-Jodlbauer.

Gr. 0,1046 di sostanza saturarono cc. 13,65 di H_2SO_4 $^N/_{10}$, trovato N °/₀ 18,37, calcolato 18,67.

La colina, separata dal composto mercurico, diede le identiche reazioni di quella ottenuta dai semi in termostato e fornì con cloruro potassico il cloroplatinato corrispondente, che diede all'analisi i seguenti risultati: gr. 0,4520 di sostanza fornirono gr. 0,0487 di platino metallico, trovato Pt °/₀ 32,03, calcolato 31,63.

Il precipitato mercurico, decomposto con H_2S, non lasciò cristallizzare alcuna sostanza, ma fornì semplicemente uno sciroppo incristallizzabile perfettamente analogo a quello ottenuto con i semi in termostato.

L'acido fosfowolframico e il nitrato mercurico non precipitano che una parte degli aminoacidi.

Come risulta anche dalle nostre precedenti ricerche, una porzione di essi rimane nel liquido finale.

Noi avremmo voluto isolare anche questi aminoacidi, che avrebbero reso più completo il parallelo, se non che le grandi quantità di materie zuccherine che abbiamo trovato in entrambi i casi nel liquido finale, ci hanno impedito di applicare il processo di eterificazione di Fischer, che così bene ci aveva servito nel caso del croton. Non è stato possibile eliminare lo zucchero, perchè l'unica via che avrebbe potuto condurre allo scopo, quella della trasformazione in alcool per fermentazione con lievito di birra, era nel nostro caso impraticabile a causa delle inevitabili alterazioni, a cui sarebbero andati soggetti i composti azotati per la vita stessa del fermento alcoolico.

Roma, R. Stazione chimico-agraria.

Azioni catalitiche dei metalli suddivisi sui composti azotati.

Nota di M. PADOA.

(Giunta il 25 dicembre 1907).

Azione del nickel ridotto sulla piridina e sulla piperidina. — In una Nota precedente (1), dimostrata la trasformazione della chinolina in metilchetolo per mezzo del nickel finamente suddiviso ed in presenza di idrogeno, si manifestava il proposito di tentare con lo stesso metodo analoghe trasformazioni di nuclei eterociclici azotati esatomici in nuclei pentatomici.

E per proseguire le ricerche in questo senso, cominciai a sperimentare anzitutto con la piridina. Senonchè questa sostanza si è mostrata assai resistente alla idrogenazione; operando nel solito modo non si riesce ad ottenere che delle traccie di basi secondarie (piperidina?) e piccole quantità di prodotto non basico che ha i caratteri dei pirroli, ma che per l'esigua quantità non potei finora identificare. Nè occorre dire che, più che l'idrogenazione della piridina a piperidina, interessava constatarne la trasformazione in un pirrolo.

Pensando che la piperidina presentasse una maggiore attitudine alle trasposizioni molecolari, la assoggettai in vario modo all'azione del nickel suddiviso, e ne ottenni vari prodotti, e cioè: 1) piridina, 2) prodotti di carattere pirrolico in maggiore quantità che nel caso della piridina, ma pur tuttavia ancora insufficienti per poterli identificare. 3) due basi complesse rispondenti alle formule $C_{10}H_{21}N$ e $C_{14}H_{28}N_2$.

PARTE SPERIMENTALE.

Esperienze con piridina (2). — La piridina impiegata proveniva da Kahlbaum e bolliva tutta a 115-116°; venne fatta passare lentamente insieme a idrogeno sul nickel ridotto, a varie temperature

(1) Padoa e Carughi, Rendiconti dell'Accademia dei Lincei, 1906, II, 113.

(2) Mentre stavo correggendo le bozze di questa Nota, per pubblicarla nei Rendiconti dell'Accademia dei Lincei giunse a mia conoscenza il resoconto della seduta del 15 aprile u. s. dell'Accademia delle Scienze di Francia, dal quale risulta che Sabatier e Mailhe eseguirono esperienze di idrogenazione sulla piridina; poichè i risultati di questi autori si completano coi miei, io credo opportuno di dar corso integralmente alla mia Nota.

(fra 180 e 250°). In tutte le esperienze eseguite si condensò un liquido costituito per la più gran parte da piridina inalterata. Da una porzione del liquido riscaldata preventivamente con un eccesso di acido cloridrico concentrato, per togliere di mezzo i prodotti pirrolici, si ottenne un cloridrato che dava le reazioni delle basi secondarie; si era dunque formata probabilmente della piperidina, ma certo in quantità così esigua da rendere impossibile ogni ulteriore ricerca. Il resto del liquido venne distillato frazionatamente: ne risultò così un piccolo residuo bollente fra 130-140° che conteneva ancora molta piridina. Da questo residuo, trattato con acqua, si separarono goccioline oleose; con gli acidi si ebbe la formazione di prodotti resinosi e col fuscello d'abete, la nota reazione cromatica dei pirroli.

Non vi ha dubbio perciò che la formazione dei prodotti pirrolici abbia luogo; ma in queste condizioni la quantità di essi è così esigua che non fu possibile ancora ricavarne dei prodotti analizzabili. Del resto, una volta constatato che il processo ha luogo, sia pure in lieve misura, non è improbabile che variando le condizioni d'esperienza o il catalizzatore, si possano ottenere risultati più soddisfacenti.

Esperienza con piperidina. — Impiegai della piperidina pura di Kahlbaum che bolliva a 106°. Seguii dapprima il metodo solito, facendola passare sul nickel a temperature varianti da 180 a 250°, insieme con poco idrogeno, destinato, come si è visto in altri casi, a mantenere desta l'attività del catalizzatore. Il prodotto ottenuto venne neutralizzato esattamente con acido cloridrico: si separarono in tal modo poche gocce oleose che vennero estratte con etere. L'estratto etereo conteneva piccole quantità di un prodotto di natura pirrolica analogo a quello ottenuto dalla piridina; ma anche qui la quantità ne era assai esigua e insufficiente per caratterizzarlo con precisione. La soluzione dei cloridrati venne trattata con nitrito sodico; si separò un nitrosoderivato che venne scomposto con zinco e acido cloridrico. Il prodotto basico così riottenuto era per la più gran parte piperidina rimasta inalterata.

Dalla soluzione acquosa, trattata con molta potassa, si separò un liquido di odore piridico: dopo averlo completamente disidratato, lo distillai frazionatamente. Ne risultò un prodotto bollente da 115 a 120° che fu caratterizzato per piridina a mezzo del picrato e del cloroaurato.

La piperidina viene dunque disidrogenata; tale trasformazio era stata già ottenuta con altri mezzi ([1]).

Piccole frazioni bollivano più alto e forse contenevano om loghi della piridina: si vedrà in seguito come si possa ammette e spiegare la loro presenza.

Riflettendo che la piperidina contiene già da sè l'idrogeno n cessario alle trasformazioni cercate, e nella persuasione che pressione dovesse avere una influenza sulla qualità e sulla qua tità dei prodotti, cercai di assoggettare quella sostanza all'azio del nickel a temperature elevate ed in ambiente chiuso. A tal uo adottai la disposizione indicata dalla figura; un grosso tubo veni affilato ad una estremità, poi vi si introduceva dall'altro lato u provetta *a* piena a metà di piperidina (circa 5 gr.), chiusa al estremità e con un foro nel mezzo, per evitare la fuoruscita del liquido nelle operazioni seguenti.

Sopra la provetta *a* se ne poneva un'altra *b* contenente 2-3 gr. di nickel ridotto; dopo ciò si affilava l'estremità ancora aperta del tubo. Finalmente si chiudevano le due affilature alla lampada, dopo aver riempito il tubo con idrogeno, per evitare la presenza d'aria e conseguente ossidazione del nickel. I tubi così preparati venivano riscaldati a 270-280° per 16 ore circa, avendo cura di tenere leggermente inclinata la stufa verso l'estremità in cui si trovava la piperidina; in tal modo, durante il raffreddamento, il liquido si condensava lungo le pareti del tubo e andava ad accumularsi tutto nel fondo, senza mescolarsi affatto col nickel della provetta *b*.

Nei tubi, aperti dopo il riscaldamento, si riscontrò una forte pressione gassosa dovuta a grande quantità di *ammoniaca* e ad una miscela di gas combustibili a basso contenuto di carbonio (probabilmente idrogeno e metano). Il contenuto dei tubi era co stituito da un olio basico in gran parte insolubile in acqua; ess venne appunto trattato con acqua per allontanare la piridina ch

([1]) Ad esempio per azione dell'acetato d'argento (Tafel, Berichte, *25*, 1620)

anche in questo caso si era formata, poi seccato su potassa e senz'altro distillato frazionatamente.

Ottenni tre porzioni di cui la prima era ancora della piridina che non era stata estratta completamente dall'acqua. La seconda frazione, bollente da 170 a 220°, venne ulteriormente distillata e passò da 170 a 190°; era un olio incoloro, basico, non miscibile coll'acqua, di odore piperidinico. Ne ottenni un picrato cristallizzato (dall'alcool) in bei prismi gialli, che fondeva a 125°. L'analisi diede il seguente risultato:

Calcolato per $C_{10}H_{21}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$: C 49.90; H 6.30; N 14,61.

Trovato: C 49,35; H 6,35; N 15,27.

La base, riottenuta dal picrato, dà nitrosoderivato e la reazione di Liebermann; è dunque secondaria.

La sua composizione ed il fatto che nella reazione si svolge ammoniaca, fa pensare che si tratti di una piperidina sostituita ad un carbonio del nucleo con una catena laterale normale di 5 termini: $C_5H_9NH \, . \, C_5H_{11}$.

La sua formazione si spiegherebbe nel modo più plausibile ammettendo che due molecole di piperidina si condensino, con eliminazione di una molecola di ammoniaca e conseguente apertura di uno dei nuclei; è verosimile che il residuo C_5H_{11} si unisca dapprima all'azoto per passare poi al carbonio. L'idrogeno occorrente per questa trasformazione della piperidina proviene dalla disidrogenazione di una parte di essa.

La terza frazione proveniente dalla distillazione frazionata passò quasi tutta poco sotto i 300°; ma quest'ultimo prodotto bolliva scomponendosi, a pressione ordinaria, e però in una preparazione successiva lo distillai a pressione ridotta: a 28 mm. bolliva a 175-180°. Questo prodotto è un olio denso insolubile in acqua di odore analogo a quello della coniina; da esso ottenni un picrato che cristallizza da acqua e alcool in squamette lucenti, assai poco solubile a freddo in questi solventi e discretamente a caldo; il picrato fonde a 192-193°. L'analisi mi fece credere dapprima che si trattasse di una base $C_7H_{15}N$, che poteva essere una etilpiperidina. Senonchè il punto d'ebullizione assai elevato, ed il fatto che il mio prodotto non corrispondeva ad alcuna delle etilpiperidine (tutte note e caratterizzate), mi condussero ad ammettere la formula $C_{14}H_{28}N_2$. La differenza fra le composizioni corrispondenti

alle due formule, derivante dalla quantità diversa d'idrogeno non era tale da potersi apprezzare all'analisi:

Calcolato per $C_{14}H_{28}N_2.[C_6H_2(NO_2)_3OH]_2$: C 45,72; H 5,03; N 16,43.
Trovato: C 45,89; H 5,25; N 16,92.

A maggiore conferma determinai il peso molecolare della base libera, sciogliendola in benzolo:

Concentrazioni	Abbassamento	Peso molecolare (K = 51)
0,843	0°,21	205
2,843	0, 53	215

Calcolato per $C_{14}H_{28}N_2 = 224$

Dalla stessa base ho anche preparato il cloraurato che cristallizza dall'alcool in cristalli foggiati a penna e fonde a 176-177° indecomposto; ed il cloroplatinato che annerisce sopra 200° e fonde scomponendosi a 230°. La base, riottenuta dal picrato dà la reazione di Liebermann, ed è quindi almeno monosecondaria; non contiene poi alcun azoto primario.

Sulla costituzione di questa base sarebbe naturalmente azzardato fare delle ipotesi. Tuttavia, per le stesse ragioni dette a proposito dell'altra, si può pensare che sia costituita nel modo seguente:

$$C_5H_{10}N . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . C_5H_{10}N$$

cioè da due nuclei piperidinici attaccati all'estremità di una catena normale di 4 atomi di carbonio, in modo da lasciar libero almeno un azoto secondario.

E' nota finora una sola base di analoga costituzione, che è però biterziaria, e cioè la tetrametilendipiperidina [1]; questa base presenta caratteri non dissimili da quelli del prodotto da me ottenuto.

Le esperienze che ora ho esposto, dimostrano che l'azione del catalizzatore in ambiente chiuso può condurre a risultati assai diversi da quelli ottenuti in tubo aperto [2]; questo mi preme sopratutto

(1) Töhl, Berichte, *28*, 2218.
(2) Esperienze, anche assai recenti, di Ipatiew (vedi ad es. Berichte XL; 1270, 1281), vennero pure eseguite in tubi chiusi in presenza di idrogeno fortemente compresso, impiegando come catalizzatori vari metalli, e ultimamente anche ossido di nickel. Con tutto ciò, io credo e spero di poter continuare indisturbato le mie ricerche sui composti azotati, che vado facendo da oltre un anno, tanto più che il campo di studio sulle azioni catalitiche dei metalli, è assai vasto e permette una divisione di lavoro.

di far notare, intendendo di valermi della disposizione descritta per sperimentare l'azione dei metalli suddivisi su varie sostanze, e specialmente su quelle azotate che presentano le maggiori attitudini alle trasformazioni molecolari.

Bologna, Laboratorio di Chimica Generale della R. Università, maggio 1907.

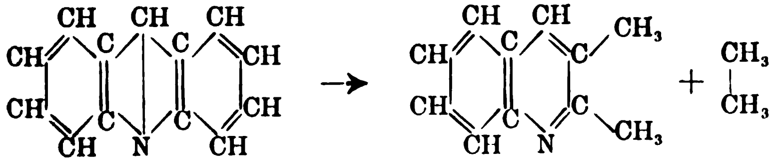
Azioni catalitiche dei metalli suddivisi sui composti azotati.

Nota di M. PADOA e U. FABRIS.

(Giunta il 25 dicembre 1907).

Azione idrogenante del nickel nell'acridina. — Per continuare lo studio delle trasformazioni molecolari provocate dal nickel nei composti eterociclici azotati, dopo aver esaminato il comportamento della piridina, della piperidina (¹) e della chinolina (²), erano da prendere in esame composti polinucleari più complessi. Fra questi abbiamo per ora studiato l'acridina, ed esponiamo qui il risultato di tale ricerca.

Si poteva attendere che la trasformazione verificata per la chinolina (la quale passa a metilchetolo) si ripetesse analogamente per l'acridina; se ciò fosse accaduto, avremmo dunque ottenuto un carbazolo metilato. Senonchè, contrariamente alle previsioni, il nucleo azotato dell'acridina si dimostrò assai resistente, e questa volta fu intaccato uno dei nuclei omociclici. La reazione da noi osservata può essere rappresentata come segue:



Avviene dunque l'apertura di uno dei nuclei omociclici corri-

(¹) M. Padoa, Rendiconti dell'Accademia dei Lincei, 1907, I, 818.
(²) M. Padoa ed A. Carughi, Ibidem, 1906, II, 113.

spondenti ai doppi legami 1-2 e 3-4 [1], con formazione della α-β-dimetilchinolina e di etano o metano. Questa singolare trasformazione dell'acridina in una chinolina, ottenuta per riduzione, trova un riscontro nell'altra trasformazione operata nella medesima sostanza, per mezzo dell'ossidazione. E' noto infatti che l'acridina, per azione del permanganato, dà l'acido α-β-chinolindicarbonico [2]. Questo fatto venne addotto in sostegno della formula diagonale per la chinolina [3]. Ora noi vogliamo osservare che, se non bastassero le ragioni che finora si hanno, per respingere la formula diagonale per la chinolina, il nostro risultato ne fornirebbe una di più. Infatti si consideri che il comportamento dell'acridina e della chinolina sono completamente diversi rispetto alla idrogenazione catalitica; nella prima viene distrutto un nucleo omociclico e rimane intatto quello eterociclico; nella seconda viene distrutto, almeno in parte, il nucleo eterociclico. Ciò che sta a dimostrare la diversità di struttura delle due sostanze.

Parte sperimentale. — Guidati dalle esperienze precedenti sulla chinolina, che hanno dimostrato che le trasposizioni molecolari cercate hanno luogo a temperature piuttosto elevate (250°-300°), tenuto conto anche della volatilita non molto grande dell'acridina, abbiamo operato a temperature oscillanti fra i 250° e i 270°. Il catalizzatore era nickel ottenuto per riduzione del carbonato fra 300° e 320°; il tubo che conteneva il nickel era lungo circa 60 cm.; ma successive esperienze hanno dimostrato che la reazione ha luogo completamente, facendo attraversare ai vapori di acridina, una tratta di nickel di lunghezza anche non maggiore di 25 cm. L'acridina si introduceva nel tubo in navicella di porcellana.

La corrente di idrogeno non era molto rapida, ma tale che le bolle gassose nella bottiglia di lavaggio potessero contarsi.

Insistiamo su questi particolari, perchè è necessario operare in tali condizioni per ottenere buoni risultati.

Nelle prime esperienze da noi eseguite non ottenemmo una

(1) Che la rottura di un anello per mezzo dell'idrogenazione abbia luogo a preferenza in corrispondenza di un doppio legame, si è verificato anche nel caso dell'indolo (v. Carrasco e Padoa, Rendiconti dell' Accademia dei Lincei, 1906, I).

(2) Graebe, Caro, Berichte XIII, 100

(3) Riedel, Berichte XVI, 1612.

trasformazione completa dell'acridina; una parte passava inalterata, mista ad un prodotto basico oleoso. Ciò dipendeva forse dall'aver ridotto il nickel a troppo alta temperatura, e dalla troppo grande rapiditá della corrente di idrogeno.

Separata per filtrazione l'acridina inalterata dal liquido basico, ci accingemmo ad esaminare quest' ultimo. Salificato il tutto con acido cloridrico, ottenemmo una massa per la più gran parte solubilissima in acqua, ed una piccolissima quantitá di un cloridrato, pressochè insolubile in acqua. Di quest'ultimo non ci occupammo più oltre, essendone troppo esiguo il rendimento per poterlo studiare. Il prodotto principale, cioè il cloridrato solubile, venne sottoposto all'azione del nitrito sodico per poter giudicare della natura della base formata. Non essendosi svolto azoto, nè formato alcun nitrosoderivato, giudicammo trattarsi di una base terziaria. Inoltre l'odore della base libera ci ricordava quello della chinolina; e però cercammo subito di preparare qualche composto analizzabile. Trattando il cloridrato con acido picrico in soluzione alcalina ottenemmo un picrato giallo poco solubile in alcool. Dopo parecchie cristallizzazioni esso fondeva a 213°.

L'analisi diede il seguente risultato:

Calcolato per: $C_{11}H_{11}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$; C 52,84; H 3,65; N 14,55;

Trovato: C 53,12: H 3,76; N 14,62.

Le percentuali corrispondono bene a quelle calcolate per una dimetilchinolina. Era logico ammettere si trattasse della α-β dimetilchinolina; tuttavia il punto di fusione del picrato, inferiore a quello dato dagli autori (225°), il fatto che la nostra base non si otteneva solida, come è la α-β-dimetilchinolina, ma liquida, e finalmente le piccole differenze di comportamento fra le tre Py-dimetilchinoline, ci lasciavano dubbiosi.

Preparammo perciò un altro sale, il cloroplatinato, che ha proprietà abbastanza caratteristiche. Si presenta in cristalli rosso-chiari, poco solubili in acqua, più solubili in soluzione cloridrica, cristallizza con acqua che perde nel vuoto su acido solforico. Il nostro cloroplatinato fondeva, anidro, a 227° scomponendosi. Questi caratteri corrispondono bene a quelli dati dagli autori pel cloroplatinato della α-β-dimetilchinolina. Analisi:

Calcolato per $(C_{11}H_{11}N)_2H_2PtCl_6$: C 36,48; H 3,34;

Trovato: C 36,90; H 3,82.

Finalmente ci tolse qualsiasi dubbio sulla identità della nostra base con la α-β-dimetilchinolina, il fat o di averla ottenuta direttamente allo stato solido. Infatti operando nelle precise condizioni descritte in precedenza, ottenemmo la base allo stato di purezza quasi perfetta; i cristalli ottenuti fondevano senza ulteriori purificazioni a 66°; il punto di fusione dato dagli autori per la base pura è 67°,5. Nelle medesime esperienze da noi eseguite, ottenemmo un rendimento di base assai elevato rispetto all'acridina impiegata. Il picrato preparato dalla base solida fondeva a 220° (¹).

Questa trasformazione dell'acridina ci ha fatto pensare che anche gli idrocarburi polinucleari potrebbero comportarsi analogamente.

La naftalina (²) e l'antracene (³) vennero già sottoposti alla idrogenazione, ma a temperature relativamente basse; noi stiamo ora sperimentando con queste sostanze a temperature più elevate.

Bologna, Laboratorio di Chimica Generale della R. Università, giugno 1907.

Azioni catalitiche dei metalli suddivisi sui composti azotati.

Nota di M. PADOA e C. CHIAVES.

(Giunta il 25 dicembre 1907).

Azione del nickel e dell'idrogeno sul carbazolo. — Nella Nota precedente (⁴) si è reso conto dei risultati conseguiti facendo agire l'idrogeno in presenza del nickel suddiviso sull'acridina; come è noto, si arriva così, in determinate condizioni, ad ottenere l'apertura di un nucleo omociclico e la formazione di una dimetilchinolina. Il fatto che, pur trattandosi di un corpo contenente un nucleo eterociclico, entrava in reazione soltanto uno degli anelli omoci-

(¹) Rohde (Berichte, *20*, 1912), dà come punto di fusione 225°. La differenza del resto non grande, col punto di fusione da noi trovato, si spiega facilmente quando si consideri che, secondo noi abbiamo osservato, basta una piccolissima impurità per abbassarlo notevolmente.

(²) Sabatier e Senderens, Comptes Rend. *132*, 1257; H Leroux, C. R. *139*, 672.

(³) Godchot, C. R. *139*, 604.

(⁴) Rendiconti dell'Accademia dei Lincei, 1907, II, 921.

clici, fece prevedere che pure un altro corpo di analoga struttura, il carbazolo, avrebbe presentato analogo comportamento. Infatti le esperienze di cui ora esponiamo i risultati hanno confermato questa previsione; e dal carbazolo potemmo ricavare un indolo che per la composizione ed i caratteri è con ogni probabilità l'α-β-dietilindolo.

Il carbazolo, come è ben noto, è un corpo assai poco volatile; e però, anche operando a temperature elevate (circa 300°, temperatura dimostratasi adatta nel caso dell'acridina) col metodo solito, ben poca sostanza veniva trascinata dalla corrente d'idrogeno nel tubo contenente il nickel. Tuttavia anche così operando potemmo osservare che il carbazolo subiva una trasformazione; ma per esaminare i prodotti occorreva ottenerne in maggiore quantità, ed a tal fine pensammo di riscaldare il carbazolo in ambiente chiuso pieno d'idrogeno compresso ed in presenza di nickel ridotto. Mancandoci i mezzi per realizzare la disposizione indicata a tal uopo da Ipatiew [1], pensammo di ricorrere a un piccolo autoclave, di quelli comunemente usati nei laboratori, che poteva resistere fino a 75 atmosfere. Nel recipiente si introduceva una capsula piena di carbazolo; al disopra di questa, appoggiata ad un piccolo trepiede di vetro, si poneva una capsula con qualche grammo di nickel ridotto; in seguito, dopo aver ben chiusa la caldaia con un tubo di raccordo a vite, la si metteva in comunicazione con uno dei comuni cilindri a idrogeno compresso. In tal modo si portava la pressione d'idrogeno nell'autoclave a circa 8-10 atmosfere; con una buona guarnizione di piombo la tenuta era perfetta. Il recipiente così preparato si riscaldava a 200-220° per 12-18 ore.

Vogliamo dire anzitutto che i risultati che dà questo sistema sono in questo caso probabilmente paragonabili a quelli che si hanno in tubo aperto; e ciò è reso tanto più verosimile in quanto non si tratta di grandi pressioni (a recipiente caldo si arriva a 16-18 atmosfere). Non è da escludere che si avrebbe un comportamento differente operando a pressioni elevatissime, come ha fatto per varie sostanze Ipatiew; ciò è anche reso verisimile dalla diversità dei risultati ottenuti facendo agire a diverse pressioni il nickel sulla piperidina.

[1] Berichte, XL (1907), 1270.

La caldaia, una volta raffreddata, veniva sfiatata, poichè conteneva ancora rilevante quantità d'idrogeno, e quindi aperta. Molta parte del carbazolo era ancora inalterata; ma si poteva subito rilevare essersi formate sostanze di carattere indolico La separazione dei prodotti si faceva per mezzo dell'alcool, traendo partito dalla loro grande solubilità in questo solvente e dalla piccola solubilità del carbazolo; non tardammo a riconoscere anche la presenza di una sostanza basica. A fine di separarla dagli indoli, la soluzione alcoolica veniva diluita con acqua e trattata con acido cloridrico, tanto da portarla a lieve reazione acida poi sottoposta a distillazione in corrente di vapore; così venivano a passare i soli indoli; il carbazolo ancora presente non veniva trascinato che in minima quantità. Il residuo veniva filtrato per separare il carbazolo, poi concentrato: si ottenevano così minime quantità del cloridrato della base.

L'indolo distillato era solido, bianco, alterabile all'aria e alla luce; a causa della sua grande solubilità nella massima parte dei solventi non si potè purificarlo tanto da analizzarlo direttamente; soltanto dal ligroino cristallizzava discretamente a squame. Il punto di fusione dell'indolo più puro che potemmo ottenere era di 95°.

Come per tutti gli altri indoli, essendo preferibile preparare e analizzare dei prodotti di addizione, cercammo di ottenere il picrato. Lo preparammo aggiungendo acido picrico cristallizzato all'indolo sciolto in poco alcool; il composto viene scisso dall'acqua; è assai solubile nell'alcool e ciò costituisce un inconveniente poichè non è possibile purificarlo per cristallizzazione senza perderne la più gran parte; tale picrato cristallizza in aghi di colore rosso-scuro che anneriscono verso 165° e fondono a 172-73°. Non ritenemmo conveniente, per la ragione detta, di ricorrere per l'analisi al picrato. Altri nitroderivati aromatici danno cogli indoli prodotti di addizione che talvolta si prestano meglio dei picrati alla purificazione [1]. Così il nostro indolo con cloruro di picrile diede un bel composto rosso-scuro ben cristallizzato in aghi, non eccessivamente solubile in alcool, dal quale cristallizzava facilmente. Dopo parecchie cristallizzazioni fondeva costantemente a 117°; l'analisi diede i seguenti risultati:

Calcolato per $C_{12}H_{13}N.C_6H_2(NO_2)_3Cl$: C 51,36; H 4,04; N 13,33.

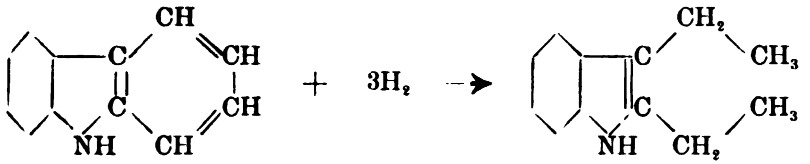
Trovato: C 51,01; H 4,15; N 13,41.

[1] Ciusa e Agostinelli, Rendiconti dell'Accademia dei Lincei 1907, I, 409.

Bisogna notare che i prodotti di addizione del metilchetolo e dello scatolo con cloruro di picrile preparati da Ciusa e Agostinelli (loc. cit.) contenevano due molecole di quest'ultima sostanza per una dell'indolo [1].

Il nostro composto contiene invece quantità equimolecolari dei due componenti; infatti la sua preparazione riesce bene soltanto impiegandoli in tali proporzioni; inoltre con due molecole di cloruro di picrile si avrebbe una composizione assai differente, tale che l'analisi precedente non corrisponderebbe ad alcun indolo.

Ciò posto, l'analisi, come si vede, corrisponde ad un indolo alchilato e precisamente ad un dietilindolo che avrebbe origine nel modo seguente:



Senonchè, parecchie altre sostanze di carattere indolico avremmo potuto ottenere, le quali all'analisi del prodotto d'addizione avrebbero dato risultati numerici poco dissimili. Così si poteva pensare alla formazione di monoetilindoli, di metiletilindoli, di α-β dimetilindolo, e finalmente di tetraidro-carbazolo, la quale ultima sostanza ha, come è noto, i caratteri di un indolo. Non essendo l'α-β-dietilindolo stato ancora preparato, non potemmo procedere ad alcun confronto diretto; di qui la necessità di fare un confronto fra l'indolo da noi ottenuto e gli altri sopra nominati.

Intanto rimanevano esclusi gli α- e β-etilindoli perchè questi sono liquidi, e l'α-metil-β-etilindolo che fonde a 56°, mentre il nostro è solido e fonde a 95°.

Più facilmente poteva trattarsi dell'α-β-dimetilindolo, che fonde a 106°: senonchè questo corpo dà un picrato che fonde a 157°: e un prodotto di addizione con cloruro di picrile (da noi preparato), che fonde a 138°; mentre che per gli analoghi composti dell'indolo da noi ottenuto i punti di fusione sono rispettivamente

[1] Il dott. Ciusa sta continuando le esperienze su questi prodotti di addizione per poter dedurre qualche regola sul numero delle molecole di cloruro di picrile addizionate dai vari indoli.

170-73° e 117°. Per le stesse ragioni rimane escluso il tetraidro-carbazolo; questo corpo, di quelli nominati, è quello più vicino per composizione al dietilindolo, differendone per una sola molecola d'idrogeno, e però si poteva anche pensare che il nostro prodotto non fosse altro che del tetraidro-carbazolo. A fine di procedere ad un confronto esatto, preparammo questa sostanza per riduzione del carbazolo con sodio e alcool amilico ([1]); essa fonde a 119°. Il picrato, che cristallizza in squame quasi nere, fonde a 133°; il composto d'addizione con cloruro di picrile, preparato da noi per la prima volta, si presenta pure in squame nerastre fondenti a 116°. L'aspetto di ambedue questi prodotti di addizione è assai diverso da quello dei corrispondenti ottenuti dal nostro indolo.

Inoltre il tetraidrocarbazolo non distilla in corrente di vapore.

Come si vede, si arriva così per esclusione a concludere che l'idrogenazione da noi ottenuta conduce ad un α-β-dietilindolo; naturalmente la certezza sulla identità di questa sostanza sarebbe raggiunta nel solo caso che essa fosse anche ottenuta direttamente per sintesi. L'ossidazione non condurrebbe a risultati diversi da quelli che danno tutti gli altri indoli alchilati in α e in β.

Per ultimo diremo quel poco che ci fu dato di constatare relativamente alla sostanza basica che si forma contemporaneamente all'indolo; il cloridrato ottenuto nel modo già detto era assai deliquescente; la base, liberata con potassa, è solida. Con cloruro di platino dà un cloroplatinato giallo che fonde a 213° con annerimento. Come si è detto, nelle nostre condizioni di esperienza, la base formata era in quantità assai esigua; perciò, pure accumulando i prodotti di varie preparazioni non potemmo averne tanta da ricavarne corpi analizzabili. Soltanto potemmo avere gr. 0,0683 di cloroplatinato discretamente puro, che adoperammo per determinare il platino, tanto per avere un indizio sulla probabile natura della sostanza. Il percento in platino risultò di 24,31; per un carbazolo completamente idrogenato si avrebbe 25,78; nessun confronto fu possibile non essendo questo corpo ancora noto. In ogni caso sembra si possa ritenere per vari indizi che la base ottenuta, anzichè essere un prodotto di demolizione molecolare del carbazolo, ne contenga ancor il nucleo intatto, pure differendo pei suoi caratteri da tutti i carbazoli idrogenati finora noti.

([1]) Zanetti, Gazzetta Chimica Italiana 1893, II, 294.

Bologna, Laboratorio di Chimica generale della R. Università, Dic. 1907.

Osservazioni intorno ad una Nota sulla velocità di cristallizzazione di miscele isomorfe.

Nota di M. PADOA.

(Giunta il 25 dicembre 1907).

Nel Centralblatt del 19 giugno u. s. è comparso il riassunto di una Nota di A. Bogojawlenski e N. Ssacharow (pubblicata nelle Schriften der Dorpater Naturforscher-Gesellschaft) sulla velocità di cristallizzazione delle miscele isomorfe. Ritengo necessario, in seguito a questa Nota, di fare alcune osservazioni per ciò che mi riguarda, essendomi per primo occupato dell'argomento (¹).

A quanto sembra questi autori hanno creduto necessario ritornare a sperimentare sull'argomento, in parte con sostanze diverse da quelle da me impiegate, ritenendo inesatte le mie conclusioni in proposito; io sono, al contrario, convinto che queste nuove esperienze concordano con le mie, e però conducono necessariamente alle stesse conclusioni. B. e S. si sono preoccupati di sperimentare con sostanze di cui si potesse determinare il massimo della velocità di cristallizzazione (K. G.), e tali che questo massimo fosse mantenuto per un intervallo abbastanza esteso di temperatura; introducendo poi in esse varie quantità di corpi notoriamente capaci di dare soluzioni solide, determinarono per ogni miscela la K. G. massima. Ottennero così delle serie di valori per la K. G. massima di miscele binarie in tutte le proporzioni.

Nelle mie esperienze impiegai alcune sostanze per le quali il massimo della K. G. è bene osservabile, come l'azobenzolo e la α naftilammina; ma anche altre di cui quel massimo si manteneva soltanto per brevissimo intervallo di temperature, ed altre ancora per le quali esso non era praticamente raggiungibile; nei due casi ultimi paragonavo le K. G. delle sostanze pure e delle miscele per uguali sopraraffreddamenti; ciò è perfettamente lecito, trattandosi di raggiungere dei risultati puramente qualitativi, cioè di apprezzamento sulla entità delle diminuzioni di K. G. prodotte dalle sostanze che danno soluzioni solide in confronto di quelle

(¹) Rendiconti dell'Accademia dei Lincei, 1904, I, 329. In mancanza della Nota originale degli autori citati debbo riferirmi al resoconto, d'altronde abbastanza esteso, del Centralblatt.

che non le danno; d'altra parte nessuna legge fisica o matematica riguardante l'incremento della K. G. coll'aumentare del sopraraffreddamento, vieta di paragonare le K. G. di due miscele ugualmente sopraraffreddate anche quando non sia raggiunto il massimo della K. G. o quando tale massimo non si mantenga per un certo intervallo.

Nelle esperienze mie non mi curai di sperimentare con serie complete di miscele, limitandomi ad osservare l'andamento delle K. G. per piccole concentrazioni. Ciò posto, veniamo a considerare i risultati miei e quelli degli autori citati.

Dalle mie esperienze io concludevo che « l'aggiunta ad una sostanza, di corpi che con essa danno soluzioni solide non ne diminuisce o ne diminuisce di poco la K. G.; in ogni caso l' entità di tale diminuzione è legata con quella delle anomalie crioscopiche ». Le ultime parole significano, secondo il mio debole parere, che quando le anomalie crioscopiche sono piccole, le diminuzioni della K. G. sono relativamente grandi e viceversa. Ora che cosa scoprono Bogojawlenski e Ssacharow? Che « le curve delle massime K. G. delle soluzioni solide sono dello stesso tipo delle curve di fusione »: cosa che naturalmente corrisponde alla mia affermazione precedente e che io pure avrei potuto dire se non mi fossi limitato alla considerazione di miscele a basse concentrazioni.

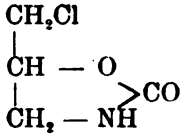
Altra conclusione degli autori citati è che le K. G. di miscele isomorfe variano continuamente con la composizione; forse non era necessario intraprendere lunghe esperienze per giungere a questa conclusione. In ogni caso, se Bogojawlenski e Ssacharow hanno creduto di dare maggior estensione alle mie esperienze, non trovo in ciò nulla a ridire; ma se hanno inteso con le loro esperienze di smentire i miei risultati, io credo aver mostrato come non abbiano ben raggiunto lo scopo.

Bologna, Laboratorio di Chimica generale della R. Università, nov. 1905.

Ricerche sopra alcuni derivati dell'epicloridrina.

Nota di E. PATERNÒ e M. CINGOLANI.

Nel 1878 A. Thomsen ([1]) riscaldando l'epicloridrina con soluzione acquosa di cianato potassico ottenne un composto ben cristallizzato della composizione $C_3H_6ClNO_2$ che è un prodotto di addizione di una molecola di epicloridrina e di una di acido cianico, al quale assegnò la formola di struttura:



Il fatto che il cianato potassico in questo caso si addiziona come acido cianico libero, mentre p. es. nella sintesi dell'acido pseudourico del Baeyer si forma il sale potassico, e l'altro che il cloro non prende parte alla reazione, ci hanno spinto a riprendere lo studio di questa sostanza, dal punto di vista del meccanismo della sua formazione, ed anche della sua costituzione.

E prima di tutto abbiamo voluto esaminare se con l'acido cianico libero e l'epicloridrina si otteneva lo stesso composto. Abbiamo perciò fatto arrivare dell'acido cianico, preparato riscaldando l'acido cianurico, sull'epicloridrina contenuta in un pallone raffreddato. Il prodotto della reazione, separato dalla ciamelide e cristallizzato dall'acqua bollente, si fondeva a 105°, e presentava tutte le proprietà del composto del Thomsen.

Abbiamo in seguito con numerose esperienze studiato le migliori condizioni per ottenere il composto. Ne citeremo le principali.

In una prima esperienza gr. 60 di cianato potassico di recente preparazione, sciolto in cc. 300 di acqua, e fatto bollire sino a completa soluzione con gr. 30 di epicloridrina (circa 2 mol. di cianato per 1 mol. di epicloridrina) ci fornirono gr. 12 del composto puro; e nella soluzione, oltre a molto cloruro di potassio, abbiamo constatato la presenza del carbonato e della glicerina.

In altra operazione impiegando il cianato e l'epicloridrina a

([1]) Berichte d. Deut. Chem. Ges., t. XI, pag. 2136.

pesi eguali (i pesi molecolari sono rispettivamente 81 e 92,5) si ebbero da gr. 150 di epicloridrina, gr. 83 del composto, ciò che corrisponde a circa il 37 $^0/_0$ della quantità teorica, e rappresenta il massimo rendimento da noi ottenuto, onde si deduce che almeno metà dell'epicloridrina subisce una reazione diversa.

La soluzione di cianato potassico ha sempre reazione alcalina, e questa reazione aumenta naturalmente col tempo e rapidamente per lo scaldamento; da numerose determinazioni di alcalinità che abbiamo fatto possiamo dedurre che la presenza dell'epicloridrina dà sempre una soluzione meno alcalina; ma ciò è in relazione alla formazione di cloruro. Ed anzi abbiamo constatato che l'epicloridrina riscaldata con soluzione diluita di potassa dopo 20 minuti ha perduto il 93 $^0/_0$ del suo cloro.

La formazione del composto di Thomsen può spiegarsi in due modi. Ammettendo che il cianato potassico si addizioni prima all'epicloridrina come avviene per l'uramile, ma che il composto si idrolizzi immediatamente per dar luogo a formazione d'idrato potassico, che reagisce sopra l'epicloridrina, per dare cloruro potassico e glicerina; onde la metà dell'epicloridrina deve sfuggire alla prima reazione. Oppure supponendo che nella soluzione acquosa del cianato esista dell'acido cianico e gli ioni OH , K, e che essa abbia perciò la doppia funzione di acido cianico libero e d'idrato potassico. Ma la prima ipotesi ci sembra di gran lunga più semplice.

Il cianato di epicloridrina è un corpo magnificamente cristallizzato, solubile nell'acqua bollente e nell'alcool; nella benzina e nel cloroformio è poco solubile; dall'anidride acetica si ottiene in grossi prismi molto ben definiti. Si fonde a 105° e non si decompone. A freddo si scioglie benissimo in una soluzione concentrata d'idrato sodico, e dagli acidi è riprecipitato senza alterazione; riscaldato invece con le soluzioni anche diluite di idrati alcalini o alcalino terrosi e coi carbonati alcalini si scompone completamente formando glicerina, cloruri ed i prodotti di decomposizione dell'acido cianico.

Scaldato in tubi chiusi con soluzione alcoolica di cianuro potassico resta inalterato. Col bromo sembra che non reagisca.

Si scioglie a freddo nell'acido solforico concentrato: diluendo con acqua, neutralizzando con carbonato di bario, filtrando e svaporando a b. m. si ha il prodotto inalterato.

Nell'acido nitrico fumante si scioglie con svolgimento di calore e senza formazione di prodotti nitrosi; scacciando a b. m. l'eccesso di acido si ottiene un residuo che si rapprende in una massa cristallina. Il nuovo prodotto, che si forma in quantità quasi teorica (gr. 12,5 da gr. 10), si purifica facilmente per cristallizzazione dall'acqua bollente. Si ottiene così in aghi splendenti fus. a 70°, solubili nell'alcool e nei solventi ordinari; deflagra.

All'analisi ha dato i risultati seguenti:

I. Gr. 0,3175 di sostanza fornirono gr. 0,3114 di CO_2 e gr. 0,1029 di acqua;

II. Gr. 0,2672 fornirono gr. 0,2592 di CO_2 e gr. 0,081 di acqua;

III. Gr. 0,2504 fornirono cc. 34,1 di azoto a 21° ed alla pressione di 760 mm.

IV. Gr. 0,2618 fornirono gr. 0,2058 di AgCl.

Da questi risultati si calcola per 100 parti:

	I	II	III	IV
Carbonio	26,74	26,45	—	—
Idrogeno	3,59	3,36	—	—
Azoto	—	—	15,47	—
Cloro	—	—	—	19,44

Questa composizione risponde ad un nitroderivato del cianato di epicloridrina della formula $C_4H_5O_4N_2Cl$, per il quale si calcola:

Carbonio	26,59
Idrogeno	3,10
Azoto	15,50
Cloro	19,66

Allo scopo di stabilire la natura del nitroderivato abbiamo fatto alcuni tentativi di riduzione, che ci hanno provato che esso è una nitroammina, poichè fornisce una idrazina. Riducendo con tutte le cure la soluzione alcoolica del nitroderivato, addizionata di acido acetico, con polvere di zinco, la soluzione che si ottiene riduce l'acido iodico, il liquido di Fehling, i sali mercurici, ecc. Non ci è stato però possibile di isolare l'idrazina; però estraendo con etere, e mischiando la soluzione eterea con aldeide benzoica, si forma una sostanza, che purificata per cristallizzazione dall'alcool bollente, si ottiene in laminette gialle splendenti, fusibili a 191°, che ha fornito all'analisi i seguenti dati:

I. Gr. 0,2119 diedero cc. 21,7 di azoto a 15° e a 760 mm.

II. Gr. 0,2094 fornirono gr. 0,1277 di cloruro d'argento.

Cioè in 100 parti:

Azoto 11,98
Cloro 15,08

Per il composto $C_3H_5ClO.CO.N.N = CH.C_6H_5$ si calcola:

Azoto 11,74
Cloro 14,88

Siamo anche riusciti a preparare un nitrosoderivato.

Quando alla soluzione acquosa di cianato di epicloridrina (gr. 8 in 250 cc.) raffreddata con ghiaccio, si aggiunge del nitrito potassico (gr. 6) e poscia acido cloridrico sino a reazione acida e si lascia riposare, si separa un olio di colore giallo, che con acido solforico e fenolo dà la reazione di Liebermann dei nitrosoderivati. Riesce difficile purificare tale sostanza perchè non cristallizza, e dall'altro lato si decompone per lo scaldamento.

Purtuttavia, dopo averla lavata con acqua replicate volte, e disseccata nel vuoto sopra acido solforico, ne abbiamo fatta una determinazione di azoto:

Gr. 0,1216 diedero cc. 18,4 di azoto a 20° ed a 755 mm., ossia per cento parti:

Azoto 17,18

mentre per un nitrosoderivato del cianato d'epicloridrina si calcola:

Azoto 17,03

Per confermare la sua natura abbiamo tentato di ossidarlo col permanganato per vedere se si trasformava nel derivato nitrico precedentemente descritto, ma anche variando le condizioni abbiamo sempre ottenuto invece cianato di epicloridrina.

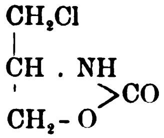
Questo nitrosoderivato lasciato per lungo tempo nel vuoto in presenza di acido solforico, si scompone e si trasforma nei cristalli del cianato di epicloridrina.

Il cianato di epicloridrina scaldato con anidride acetica in tubi chiusi a 180°, fornisce un derivato acetilico, già descritto dal Thomsen. Non siamo riusciti ad avere un composto benzoilico.

Riducendo il cianato di epicloridrina in soluzione alcoolica col

sodio, abbiamo ottenuto una base, della quale abbiamo preparato il cloroplatinato, che ha la composizione e tutti i caratteri del cloroplatinato d'isopropilammina.

Da questo fatto si deduce che la costituzione del cianato di epicloridrina non è quella attribuitagli dal Thomsen, ma corrisponde invece allo schema:



Abbiamo fatto numerosi tentativi per ossidare od eliminare il gruppo CH_2Cl da questo composto, ma sono riusciti tutti infruttuosi: o la sostanza rimane inalterata o si scompone completamente.

Prima di terminare questa nota aggiungeremo che abbiamo tentato di sostituire il cloro dell'epicloridrina con l'etile, nella speranza di trovare così un metodo per passare dall'epicloridrina agli omologhi superiori dell'ossido di etilene, senza partire dalle cloridrine dei glicoli. Però con nostra sorpresa lo zinco-etile non reagisce sull'epicloridrina neanche alla temperatura di ebollizione.

Abbiamo voluto pure esaminare se l'ossido di etilene fosse capace di combinarsi all'acido cianico; però riscaldando la soluzione di cianato potassico con ossido di etilene in tubi chiusi non ha luogo che la trasformazione dell'ultimo in glicole.

Finalmente abbiamo constatato che il cianato di epicloridrina si forma pure con la soluzione del cianato potassico nell'alcool assoluto, ma in quantità piccolissima; si ha svolgimento di ammoniaca abbondante e separazione di un miscuglio di cloruro e carbonato potassico.

Direttore responsabile

Prof. **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Italia, via Ripetta, 39

Su l'esistenza di un nuovo tipo di biossidi.

Nota I[a] di L. MARINO [1].

(Giunta il 26 dicembre 1907).

I. INTRODUZIONE

Schönbein [2], come è noto, in base alla sua teoria sull'ozono ed antozono aveva classificato i perossidi in due categorie: ozonidi ed antozonidi. Fra i primi annoverava ad es: i perossidi di argento, di piombo, di manganese, di nichel, di cobalto, ecc. [3]; fra i secondi l'acqua ossigenata, i perossidi di bario, stronzio, calcio e quelli dei metalli alcalini, ecc. [4].

Dopo che il Mendelejeff propose di dare il nome di perossidi soltanto a quegli ossidi che appartengono al tipo dell'acqua ossigenata, giacchè si possono considerare come derivanti da essa per sostituzione dell'idrogeno con un elemento o con un radicale, come ad es.: $\overset{II}{Ba}(O_2)$, $\overset{I}{Na}_2(O_2)$, $\overset{VI}{Cr}O_2(O_2)$, si convenne di chiamare biossidi gli altri ossidi superiori (limiti) che corrispondono al tipo dell'acqua ordinaria. Sarebbero perciò del tipo dell'acqua ossigenata gli antozonidi di Schönbein, mentre gli ozonidi apparterrebbero al tipo dell'acqua.

Benchè gli studi posteriori abbiano dimostrato insostenibile la teoria di Schönbein, pur nondimeno con altri nomi [5] e con altri criteri la sua classificazione fu sempre mantenuta, in virtù dei caratteri comuni che presentano i singoli componenti delle due categorie. E che queste due classi effettivamente sussistano non v'è dubbio, giacchè ritroviamo dei caratteri chimici e delle reazioni comuni bensì a tutti i termini dell'una, ma assolutamente man-

(1) Un sunto di questa memoria è stato pubblicato nella Zeitschr. f. anorg. Chemie, Bd. 56 (1907).

(2) Verh. d. naturf. Ges. in Basel, *1*, 467; *2*, 9, 20, 113. — Lieb. Ann., 108, 157. — Pogg. Ann., 105, 268. — Journ. f. prak. Chem., 77, 129.

(3) Vedi anche Verh. d. naturf. Ges. in Basel, *2*, 113, 153, 155, 161. — Journ. f. prakt. Chem., 77, 137, 263, 269, 271, 276. — Pogg. Ann., 106, 307, 313

(4) Verh. d. Naturf. Ges. in Basel, *2*, 103, 139, 146, 166, 259.

(5) Währe Superoxyde, Polyoxyde (Mendeleyeff); Holoxyde, Superoxyde (Traube). Confr. anche Melikoff e Pissaryewsky (Zeitsch. f. an. chem. 18, 59 (1898) e le successive memorie.

canti nei singoli componenti dell'altra. Così ad es.: i perossidi del tipo *acqua ossigenata* riducono tutti certi componenti ricchi di ossigeno, quali MnO_2, PbO_2, $KMnO_4$ mentre si riducono essi stessi; invece nessuno degli ossidi del tipo *acqua* riduce gli anzidetti reattivi ossidanti sviluppando ossigeno.

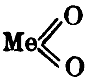
Se ben si considera però la suddivisione accennata si osserva facilmente che mentre fra i singoli perossidi non si svelano nel comportamento chimico notevoli differenze, per cui si deve dedurre che tutti sono analogamente costituiti, fra i singoli biossidi invece esistono in certi casi differenze tali che è lecito dubitare se essi possiedono tutti la stessa costituzione. È vero che qualche eccezione si riscontra anche fra i perossidi giacchè ad es: il perossido di zolfo ed i persolfati non riducono in soluzione acida il permanganato potassico; ma in realtà essi a somiglianza degli altri perossidi sono in grado di ridurre il biossido di manganese ed il biossido di piombo, cosicchè anche in questo caso due sostanze ricche di ossigeno si riducono vicendevolmente.

Le eccezioni che si presentano nel gruppo dei biossidi sono, secondo me di altra natura; qui non si tratta della capacità dei biossidi a reagire con l'uno piuttosto che con l'altro reattivo. ma si tratta di giungere, dato uno stesso reattivo a prodotti ultimi differenti a seconda del biossido impiegato. Se si prende ad es. come reattivo l'anidride solforosa noi giungiamo senz'altro al ditionato di manganese se impieghiamo il biossido di manganese; al solfato di piombo se adoperiamo il biossido di piombo, cioè mentre nell'un caso il prodotto principale a cui si giunge è l'acido ditionico, nell'altro è l'acido solforico. Vedremo però in seguito come nel caso del biossido di piombo, il prodotto diretto non sia veramente il solfato, poichè questo proviene da una reazione secondaria; ma qui giova soltanto notare come i prodotti a cui si giunge siano completamente differenti fra loro. Per poter ammettere fra biossido di piombo e biossido di manganese una costituzione analoga bisognerebbe dimostrare o che si forma acido ditionico anche da biossido di piombo ed acido solforoso, ovvero che la formazione del solfato proviene da una ulteriore ossidazione dell'acido ditionico originatosi in una prima fase.

Ma avanti di descrivere i fatti sperimentali, di cui mi occupo in questa nota, è bene formulare in termini precisi il problema

che ne è l'oggetto di studio: « I biossidi, cioè gli ossidi superiori (limiti) del tipo dell'acqua possiedono realmente tutti una costituzione analoga, come generalmente si ammette? »

Dai lavori di Schönbein (1), Clausius (2), Meissner (3), Richarz (4), M. Traube (5), Bodländer (6), e molti altri (7) non escluso il Piccini (8), i quali tutti si occuparono della concatenazione di questi atomi di ossigeno negli ossidi superiori, non solo non risulta che fra biossido di manganese e biossido di piombo esista alcuna differenza, ma anzi in essi è detto chiaramente che sono analogamente costituiti, tanto è vero che nei singoli trattati si trova attribuita ai biossidi di piombo, di manganese, di stagno una costituzione analoga corrispondente allo schema generale:



Recentemente Luther e Schilow (9) in un interessantissimo lavoro sulla sistematica e sulla teoria dei processi coniugati di ossidazione e di riduzione ammisero come possibile l'esistenza di perossidi i quali per l'eguale composizione elementare dovrebbero avere proprietà diverse e quindi diversa costituzione. A questa conclusione sono giunti studiando la natura di quei complessi che si originano per l'unione di un mezzo ossidante con un mezzo riducente e ai quali appartengono quei casi speciali in cui al mezzo

(1) Schönbein, l. c.

(2) Clausius, Ann. d. phys. und Chem., 103, 644; 121, 250 (1864).

(3) Meissner, Unters. über den Sauerstoff, Hannover, 1863; Neue untersuchungen über den elektrischen Sauerstoff, 1869.

(4) Richarz, Ber. der d. Chem. Ges., 21, 1678, (1888).

(5) M. Traube, Ber. der d. chem. Ges., 15, 16, 17, 18, 19, 20, 22, 26. Confr. anche la raccolta completa delle memorie di Moritz Traube, Berlin, 1899

(6) Bodländer, Ueber langsame Verbrennung, Sammlung chem. Vorträge, III Bd.. 11 e 12 Heft 459, Stuttgart (1899).

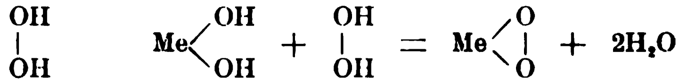
(7) Confronta: Dammer, Handbuch der Anorg. Chem., Bd. II, p. II, p. 526; Bd. III, p. 245. — Blomstrand: Die Chemie der Ietztzeit, 177, 214; — Geuther: Ann. Chem. Pharm., XCI, 127. — Brodie, J. pr. Chem., LXIV, 474. — Jahresber. f. 1850, 296.

(8) Piccini, articolo acqua ossigenata della Nuova Enciclopedia di Chimica, diretta dal prof. Icilio Guareschi, vol. I, pag. 270; Ved. anche la nota: I perossidi in relazione al sistema periodico degli Elementi: Zeitsch: f. anorg. Chem., Bd. XII (1896) p. 169.

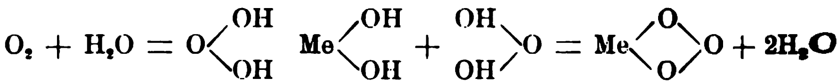
(9) Luther und Schilow, Zeitschr. phys. Chem. XLVI, pag. 810 (1903).

riducente si addiziona ossigeno o acqua ossigenata. Fra questi vanno senza dubbio annoverati quei casi di attivazione dell'ossigeno, per i quali Engler, Bach, Wild ed altri ammisero la formazione di *perossidi*, ritenendo che questa sia condizionata dall'unione di una molecola intera di ossigeno con la sostanza ossidabile, e si posson perciò considerare come una combinazione dell'attore (ossigeno) con l'induttore (sostanza ossidabile).

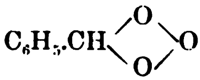
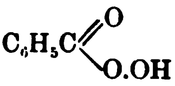
Secondo Luther e Schilow è preferibile considerare questi complessi come sali dell'acqua ossigenata o rispettivamente dell' ossigeno, nello stesso modo che gli ossidi e gli idrati si posson considerare come sali dell'acqua. Questa interpretazione risulta senza altro evidente nel caso dei derivati dell'acqua ossigenata, ma nel caso dell'ossigeno bisogna far derivare i sali da un ipotetico idrato dell'ossigeno (Sauerstoffsäure) ossia in forma di costituzione.



Acqua ossigenata



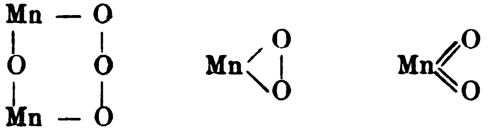
(Sauerstoffsäure) (Ossigenide)

Non è improbabile, ad es. secondo essi, che per azione dell'ossigeno sulla benzaldeide si formi come primo termine un sale (ossigenide) dell'ortobenzaldeide  dal quale si passerebbe in via secondaria al benzoilperossido  ottenuto da Bayer e Villiger (1).

Ciò posto è chiaro che si possan pensare perossidi con eguale composizione centesimale, ma con proprietà diverse, giacchè possiamo supporre ad es. per l'anidride cromica l'esistenza dei due isomeri:

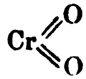
(1) Bayer e Villiger, Ber. d. deutsch. Chem. Ges., *33*, 858 (1900).

e per il biossido di manganese



E per meglio illustrare la loro ipotesi ricordano a questo proposito l'analogia dei citati esempi con le note isomerie delle combinazioni PbS_2O_8. Questa formola può appartenere tanto al solfato del piombo tetravalente ([1]) come al persolfato del piombo bivalente:

Perciò giustamente concludono che i perossidi che si originano per ossidazione e per addizione benchè abbiano eguale composizione pur nondimeno debbono essere annoverati in classi differenti e che probabilmente, in seguito alla odierna divisione nella nomenclatura dei perossidi (intendo con questo nome gli ossidi superiori), si dovrà aggiungere un terzo gruppo nel quale si dovranno annoverare i derivati dell' ossigeno idrato Säuerstoffsäure) ossia gli ossigenidi.

Recentissimamente poi Manchot e Krause ([2]) han trovato che per azione dell'ossigeno sul Cr_2O_3 colloidale alla temperatura di 320-340° si ottiene un perossido contenente acqua. Secondo essi questo perossido CrO_2 non è identico con il perossido che si ottiene come prodotto primario dall'autossidazione dell'ossidulo di cromo ([3]) per cui il primo sarebbe isomero del secondo ed avrebbe una diversa formola di costituzione ossia una differente concatenazione degli atomi di ossigeno. Al primo spetterebbe la formola di struttura  al secondo isomero l'altra formola O = CrO — O.Cr = O. Questa diversitá di costituzione sarebbe basata sulla diversa capa-

([1]) Elbs e Fischer, Zeitschr. f. Elektr., *7*, 313 (1900).

([2]) Manchot und Krause, Ber. d. deuts. chem. Ges., *39* (1906) 3512.

([3]) Manchot und Glaser, Zeitschr. f. an. chemie, *27* (1901) 431 — Manchot und Wilhelms, Liebig Ann., *325* (1902) *126*, Ber. d. deuts. chem. Ges., *34* (1901) 2479.

cità di ossidazione dei due biossidi; ma Luther e Rutter [1] studiando la riduzione dell'acido cromico fanno osservare come vi siano ragioni per ritenere improbabile l'esistenza di questo caso di isomeria.

Intanto nell'attesa che i fatti sperimentali vengano a convalidare le probabili quanto ingegnose idee di Luther e i dati della osservazione di Manchot, a me pare che le esperienze riportate in questa meta dimostrino l'esistenza di un nuovo tipo di biossidi, il quale nulla ha di comune con le idee suesposte, giacchè non si tratta di casi di isomeria, ma pur nondimeno si deve ammettere se si vuole porre in accordo il comportamento chimico di essi con la costituzione loro e con quella degli altri biossidi.

II. PARTE SPERIMENTALE.

1° *Reazione fra biossidi di manganese ed anidride solforosa.*

Si sa che per azione dell'acido solforoso sul biossido di manganese [2] si ottiene ditionato di manganese come si rileva dall'equazione seguente:

$$MnO_2 + 2SO_2 = MnS_2O_6$$

mentre contemporaneamente si forma del solfato ed in quantità tanto più grande quanto più alta è la temperatura per la quale reagiscono.

Y. Meyer [3] in uno studio sulla formazione dell'acido ditionico fa osservare nel caso del manganese che la formazione di acido ditionico non si può spiegare con le reazioni indicate dalle due equazioni seguenti:

$$(I)\ MnO_2 + 2H.SO_3H = MnO + H_2S_2O_6 + H_2O = MnS_2O_6 + 2H_2O$$

$$(II)\ MnO_2 + 2H_2SO_3 = Mn(SO_3)_2 + 2H_2O = MnS_2O_6 + 2H_2O$$

dove secondo la prima formola MnO_2 ossiderebbe da due molecole di acido solforoso i due atomi di idrogeno direttamente uniti allo zolfo per cui i due solfossili si collegherebbero fra di loro, cosa

(1) Luther und Rutter, Zeitschr. f. anorg. chem. (1907) Bd. *54*, pag. 23.

(2) Welter und Gay-Lussac, Ann. d. chem. et de phys. *10*, 312; Spring e Bourgeois (Bl. de l'acad. roy de Belg. [2] *45*, 151— Dammer, Handb. d. anorg. chem., Bd. I, p. 652.

(3) Y. Meyer, Ber. d. deuts. chem. Ges., *34* (1901) 3606.

improbabile giacchè «i perossidi con biossido di zolfo si congiungono direttamente a solfato».

Da quanto è detto in seguito si vedrà come deve interpretarsi questa ultima espressione dell'autore.

Per la seconda equazione si dovrebbe originare come termine intermedio il solfito corrispondente al biossido di manganese, il quale darebbe poi ditionato, cosa molto improbabile giacchè i sali con il manganese tetravalente quale catione non sono conosciuti con sicurezza.

Oltre a ciò, secondo Meyer le due equazioni non spiegano la comparsa di acido solforico che sempre si osserva anche per esclusione dell'aria; per cui egli interpreta la reazione nel modo seguente: per azione dell'acido solforoso il biossido di manganese darebbe solfito manganico per un processo che è del tutto analogo alla formazione del tricloruro ([1]) dal biossido ed acido cloridrico secondo le equazioni

$$2MnO_2 + 3H_2SO_3 = Mn_2(SO_3)_3 + 3H_2O + O$$

$$Mn_2(SO_3)_3 = MnS_2O_6 + MnSO_3 + 3H_2O + O$$

per cui

$$MnSO_3 + O = MnSO_4$$

Per dimostrare la presenza del solfito manganoso, egli sospende il biossido di manganese finamente polverizzato in acqua e poi fa passare anidride solforosa, fino a che la più gran parte di biossido è scomparso, allora agita fino a che scompare l'odore di anidride solforosa e poi precipita l'acido solforico originatosi con cloruro di bario. Rimane sul filtro il solfato di bario insieme all'eccesso di biossido e passa la soluzione di ditionato. Se ora si fa passare una corrente di aria si origina nuovo solfato per l'ossidazione del solfito manganoso che vi si trovava disciolto. Faccio solo notare che le quantità di solfito manganoso sono minime in confronto al ditionato e al solfato, per cui non è improbabile si tratti di una reazione molto secondaria, forse catalitica, per cui si scompone il ditionato.

Le mie esperienze mostrano però che l'interpretazione data dal Meyer non deve corrispondere alla realtà. Se la reazione avve-

([1]) Vedi Neumann, Monats. f. chem., *15*, 489.

nisse secondo l'equazione da lui data, siccome il ditionato sarebbe già un prodotto di scomposizione del solfito manganico, finora non noto, per ogni molecola di ditionato noi dovremmo ritrovare una molecola di solfito manganoso, ossia una molecola di solfato manganoso, proveniente dall'ossidazione del solfito con l'atomo di ossigeno liberatosi nella prima fase della reazione. Ma questo sperimentalmente non risulta affatto, dunque è chiaro che l'originarsi dell'acido solforico si deve attribuire ad altre cause.

Descrivo intanto il mio metodo sperimentale e do nella seguente tabella i valori ottenuti in alcune delle numerose esperienze a questo scopo eseguite.

Una quantità pesata di biossido di manganese puro proveniente dalla fabbrica di Kahlbaum, si sospende in acqua (circa 8 volte il suo peso) e vi si fa gorgogliare una lentissima corrente di SO_2. Il palloncino che contiene il liquido si immerge in un recipiente in cui circola una corrente di acqua fredda che mantiene costante la temperatura fra i 10-12°. Si agita continuamente e si cessa di far passare anidride solforosa quando tutto il biossido è scomparso. Si filtra allora se occorre, si lava, si mette il palloncino in un essiccatore ad acido solforico e si fa ripetutamente il vuoto in modo da scacciare l'eccesso di acido solforoso libero. Si porta quindi il liquido all'ebollizione e si precipita in soluzione neutra con cloruro di bario. Dopo 24 ore di digestione il miscuglio di solfato e solfito di bario si raccoglie su filtro, si lava bene con acqua e si sospende in una quantità di acido cloridrico diluito sufficiente per sciogliere il solfito. Si filtra di nuovo, si lava, si secca e si pesa il solfato di bario che è rimasto sul filtro. Si ha così la quantità di acido solforico originatosi durante la reazione. Alcune prove fatte sulle soluzioni di ditionato di bario allo scopo di vedere se in queste condizioni si deponeva solfato hanno avuto esito negativo; un piccolissimo precipitato si originava solo per una ebollizione molto prolungata. Per conoscere la quantità di ditionato almeno approssimativamente, questo si trasforma in ditionato di bario e come tale dopo evaporazione dell'acqua si pesa. Una seconda quantità di MnO_2 precisamente eguale a quella su cui si eseguisce la determinazione del solfato si fa perciò reagire nel solito modo con anidride solforosa, si elimina l'eccesso di SO_2 e si aggiunge tanta barite da avere appena una soluzione leggerissimamente alcalina.

Data la poca solubilità della barite per evitare forti masse di liquido la soluzione si fa digerire prima con una insufficiente quantità di barite in polvere e poi si neutralizza mediante una soluzione di essa satura a freddo. Si filtra poi, si lava bene il precipitato con acqua, si evapora per 50-60° il solvente e si pesa dopo raffreddamento la massa cristallina ottenuta, che è costituita da $BaS_2O_6 + 2H_2O$. Si ebbero così i valori della seguente tabella:

TABELLA N. 1.

Determinazione dell'acido solforico e del ditionato.

N. progressivo	Temperatura	MnO_2 in Gr.	$BaSO_4$ Calcolato (Meyer)	$BaSO_4$ Trovato (Marino)	$BaS_2O_6 + 2H_2O$ Calcolato (Meyer)	$BaS_2O_6 + 2H_2O$ Calcolato (Marino)	$BaS_2O_6 + 2H_2O$ Trovato
1	10°	6	8,049	2,6853	11,50	23,00	20,58
2	12°	8	10,730	3,8214	15,34	30,67	27,11
3	14°	5	6,707	3,0100	9,58	19,17	15,11
4	9°	10	13,410	4,70	19 17	38,34	33,52
5	3°	6	8,049	1,4234	11,50	23,00	21,80

Da questa tabella si vede chiaramente che la quantità di solfato originatosi è molto minore di quella richiesta dall'equazione data da Meyer, circa $^1/_3$ fino a 12° e meno della metà quando cresce la temperatura a 14°; per t° = 3 si ha circa $^1/_6$ appena. La quantità di ditionato poi è così prossima al calcolato della reazione

$$MnO_2 + 2SO_2 = MnS_2O_6$$

che non resta alcun dubbio sul meccanismo di essa.

Certo il metodo secondo cui fu determinato il ditionato porta con sè inevitabili errori; ma siccome qui si tratta di decidere fra il doppio e la metà, un compenso di cause di errori diventa comune alle due reazioni e quindi poca influenza ha per le considerazioni che se ne possono ritrarre.

Il ditionato di manganese deve perciò considerarsi come il

prodotto principale della reazione ciò che vuol dire che biossido di manganese ed anidride solforosa debbono sommarsi insieme per dare origine al ditionato. Evidentemente la riduzione del biossido e l'ossidazione dell'acido solforoso avverrebbe mediante un semplice scambio nella valenza del manganese e dello zolfo il primo da $Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ passerebbe a $Mn^{\cdot\cdot}$ e il secondo da S^{IV} a S^{VI}: scambio che potrebbe rappresentarsi molto probabilmente con il seguente schema:

$$Mn\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown O\end{matrix} + \begin{matrix} SO_2 \\ SO_2 \end{matrix} = Mn\begin{matrix}\diagup O - SO_2 \\ \qquad\quad | \\ \diagdown O - SO_2\end{matrix}$$

Vedremo in seguito che ai sali dell'acido solforoso spetta la costituzione asimmetrica, quindi la tendenza che ha lo zolfo ad unirsi all'elemento mediante l'ossigeno, mentre una sesta valenza vien saturata direttamente da un atomo di idrogeno, conferma l'interpretazione qui data. Ammessa però questa ipotesi sembra a prima vista assai difficile poter dimostrare come si origina l'acido solforico. Ora ci spiegheremo ciò assai facilmente ricordando quanto noi conosciamo sulle reazioni che Ostwald disse accoppiate (1). Come è noto la caratteristica di esse consiste in ciò che l'azione reciproca di due sostanze le quali non reagiscono fra di loro o solo lentissimamente si accelera quando l'una di esse si fa reagire con una terza sostanza.

Sviluppando questo concetto di Ostwald che aveva rimesso in nuova luce le antiche osservazioni di Kessler (2) sull'induzione chimica Luther e Schilow (3) fecero una classe a parte di questa specie di acceleramento di reazione, benchè i fenomeni osservati stiano in strettissima relazione coi fenomeni catalitici di ossidazione e di riduzione. Ora traendo profitto di quanto si conosce su questi fenomeni di induzione chimica noi possiamo nel caso nostro spiegare benissimo l'origine dell'acido solforico.

Per la presenza delle tre sostanze, biossido di manganese, acido solforoso e ditionato manganoso osserviamo i seguenti fatti:

(1) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem., *34*, 248 (248) 1900.

(2) Kessler, Pogg. Ann., *95*, 224 (1855); *96*, 332 (1855); *113*, 142 (1861); *118*, 60 (1863); *119*, 218 (1863).

(3) Luther e Schilow, Zeitschr. f. phys. Chem., XLVI, pag. 779. Vedi anche Schilow, Zeitschr. f. phys. Chem., *42*, 644 (1903).

1. Il biossido di manganese non ossida il ditionato manganoso; una soluzione di ditionato manganoso tenuta a contatto con eccesso di biossido per 20 ore non dà traccia di acido solforico;

2. Il biossido di manganese ben secco ossida rapidamente l'acido solforoso, ma se umido e di recente preparato istantaneamente;

3. Se al miscuglio di biossido di manganese e di ditionato manganoso aggiungiamo anche tracce di acido solforoso si osserva subito la formazione di solfato manganoso.

Le reazioni quindi che avvengono sarebbero le seguenti:

$$(1) \qquad \mathrm{Mn}\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown O\end{matrix} + \begin{matrix}SO_2\\ SO_2\end{matrix} = \mathrm{Mn}\begin{matrix}\diagup O - SO_2\\ \vdots\\ \diagdown O - SO_2\end{matrix}$$

$$(2) \qquad MnS_2O_6 + MnO_2 = 2MnSO_4$$

Esse soddisfano perfettamente alle condizioni che Luther e Schilow nel loro interessantissimo lavoro hanno potuto confermare in tutta una ben determinata classe di processi, cioè:

1. Le due reazioni, che si influenzano a vicenda, sono processi di ossidazione e di riduzione;

2. Il numero totale delle sostanze prime che reagiscono è soltanto di tre ed il numero totale delle reazioni brute possibili è soltanto di due. Una delle sostanze primitive partecipa ad ambedue le reazioni;

3. In questa coppia di reazioni, l'un processo non ha luogo o soltanto in modo estremamente lento; l'altro invece in modo relativamente molto rapido.

4. La reazione relativamente lenta viene influenzata da quella relativamente rapida.

Nel caso dianzi considerato ci troviamo dunque di fronte ad un fenomeno di induzione chimica in cui l'*attore* è un mezzo ossidante (MnO_2); l'*induttore* (SO_2) e l'*accettore* (MnS_2O_6) sono due mezzi riducenti e perciò nei rapporti di quantità fra il soltato manganoso che si origina nella seconda fase ed il ditionato che si forma nella prima avranno senza dubbio una grande influenza soltanto quelle cause che possono far cambiare il fattore di riduzione $\frac{nFMnS_2O_6}{mFSO_2}$ dove (+ F) è la quantità di elettricità di 96540

Coulomb che si origina per ogni equivalente di ossidazione $\left(\frac{O}{2}\right)$.
Ed è perciò che Meyer osserva che la formazione di acido solforico si ottiene anche per esclusione dell'ossigeno dell'aria, giacchè non è quest'ultimo che effettua la trasformazione, ma lo stesso biossido. D'altra parte si spiega perchè cresce la quantità di solfato, come Spring e Bourgeois (1) han trovato e come risulta anche dalla esperienza precedente, con l'innalzarsi della temperatura; evidentemente cresce perchè aumenta la velocità della reazione indotta, come risulterà meglio da un altro lavoro sullo stesso argomento che spero di poter pubblicare quanto prima.

Nessun bisogno quindi vi è di ricorrere alla formazione ed alla decomposizione del solfito manganico, tanto più poi che i dati sperimentali ci fan vedere che l'andamento della reazione è molto ben diverso da quello dovuto all'esistenza di questa fase intermedia.

2° *Reazione fra biossido di piombo ed anidride solforosa.*

In modo del tutto diverso dal biossido di manganese reagisce invece il biossido di piombo. Se quest'ultimo si sospende in acqua e poi si fa passare a lungo una corrente di acido solforoso, anche raffreddando con ghiaccio non si può riscontrare in alcun modo la formazione di acido ditionico. Il colore bruno del biossido di piombo lentamente scompare e si trasforma quest'ultimo in una massa bianca pesante cristallina data da solfato di piombo mescolato con circa il 25 % di solfito. La quantità di solfato dipende dalla temperatura.

Per constatare che non si forma durante la reazione acido ditionico, il liquido si tratta con eccesso di barite allo scopo di eliminare gli acidi solforoso e solforico e di trasformare il piombo che vi potesse esser disciolto sotto forma di ditionato, in ditionato di bario; si elimina poi l'eccesso di base neutralizzando esattamente con acido carbonico si concentra il filtrato. Questo non reagisce con acido solforico per cui non contiene bario, bollito in presenza di acidi non sviluppa neppure traccie di SO_2, evaporato non lascia residuo. Ad evitare l'azione prolungata dell'acido carbonico si aggiungeva prima della barite finamente polverizzata e

(1) Spring und Bourgeois, (Bl. de l'acad. roy. de Belg. [2] *45*, 151.

si completava poi la scomposizione mediante una soluzione satura di essa, per cui poche bolle di gas carbonico toglievano dal liquido l'alcalinità. Ad impedire qualsiasi innalzamento di temperatura il palloncino in cui i faceva la neutralizzazione si circondava con acqua e ghiaccio per cui la temperatura veniva mantenuta a 2-3°.

La presenza del solfito senza che nel liquido si trovi ditionato ci dice senz'altro come la reazione fra biossido di piombo ed acido solforoso si debba compiere in tre fasi esprimibili mediante le seguenti equazioni:

$$\text{I. } PbO_2 + SO_2 = PbSO_3 + O$$

$$\text{II. } SO_2 + O + H_2O_2 = H_2SO_4$$

$$\text{III. } PbSO_3 + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2SO_3$$

Si può dimostrare sperimentalmente che in realtà si libera un atomo di ossigeno che è quello che ossida l' SO_2 a SO_3 ricorrendo ad un piccolo artificio, basta cioè eseguire la reazione in presenza di bisolfito di sodio o meglio ancora di ammonio (perchè più solubile). Allora data l'insolubilità del solfito di piombo, l'acido solforico man mano che si forma reagisce sul bisolfito alcalino per dare solfato di sodio o di ammonio e si ottiene un solfito di piombo contenente appena piccole quantità di solfato.

In questo modo si impedisce la reazione (III) e si produce l'altra

$$\text{IV. } 2NaHSO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2SO_3$$

per cui è ben definito l'ordine in cui si succedono le diverse fasi della reazione. Resta allora a dimostrare che la quantità di ossigeno che si libera è quella indicata dall'equazione (I). A questo fine si può esperimentare nel seguente modo:

Si prepara del biossido di piombo, dall'acetato per aggiunta di una soluzione limpida filtrata di puro ipoclorito di calce, ovvero anche trattando con acqua il metapiombato di sodio.

Stabilita mediante l'analisi la purezza del biossido, questo, ad evitare una completa essiccazione che rende assai più lenta l'azione dell'acido solforoso, si lascia su carta da filtro fino a che non cede più acqua se non vien leggermente pressato. Si determina su di esso col solito metodo il percentuale in PbO_2 e si pesano subito dopo

quelle quantità che contengono i valori reali di biossido riportati nella seconda colonna della seguente tabella.

Il biossido si fa cadere per ciascuna esperienza in una soluzione assai concentrata di acido solforoso o di bisolfito di ammonio. Questa si ottiene ponendo in una boccia a tappo smerigliato tenuta immersa in un miscuglio di acqua e ghiaccio una quantità di carbonato di ammonio quadrupla del peso di PbO_2 e sospesa nel doppio del suo peso di acqua, in cui si fa allora passare una corrente di SO_2 fino a rifiuto. Ottenuta così la soluzione di bisolfito vi si aggiunge a piccole porzioni il biossido avendo cura di agitar bene allo scopo di suddividerlo il più che si può. Quando il colore bruno è del tutto scomparso e la massa deposta al fondo è completamente bianca, si filtra, si lava il prodotto con acqua bollita e fredda e si pesa il residuo. Da gr. 5 di biossido si ottenevano gr. 6,258 di $PbSO_3$, mentre il calcolato sarebbe di 6,05 gr. e la differenza era dovuta alla presenza di piccole quantità di solfato. Il liquido filtrato si acidificò con acido cloridrico, si fece bollire e poi si aggiunse cloruro di bario. Si ebbe allora una quantità in solfato di bario di gr. 5,022 mentre il calcolato per l'ossigeno reso libero da gr. 5 di biossido sarebbe di gr. 4,803 in solfato di bario.

Nella seguente tabella sono dati i risultati ottenuti in altre esperienze eseguite con biossido di diverse preparazioni e di diversa provenienza.

TABELLA N. 2.

Ossigeno reso libero nella reazione fra PbO_2 e SO_2.

Durata del contatto	PbO_2 in gr.	$BaSO_4$ pesato	Ossigeno corrispondente	Ossigeno per 100 p. di PbO_2	
				Calcolato	Trovato
27 giorni. .	5 (Marino)	4,870	0,3337	6,696	6,674
29 » . .	7 (Schuchardf)	6,754	0,4630	»	6,61
18 » . .	4 (Marino)	3,799	0,2604	»	6,51
34 » . .	10 (Kahlbaum)	9,5011	0,6513	»	6,51
26 » . .	8 (Marino)	7,587	0,5201	»	6,50

Dai risultati ottenuti si vede subito che nella reazione si libera solo un atomo di ossigeno, mentre si passa per la fase intermedia del solfito. Per provare la formazione del solfito, basta trattare il primo prodotto ottenuto con H_2SO_4 e si ha un forte sviluppo di SO_2; la soluzione cloridrica liberata dal piombo con idrogeno solforato non lascia dopo svaporamento alcun residuo per cui è esclusa la possibilità di qualche sale doppio coi solfiti alcalini. In presenza di H_2SO_4 riduce il permanganato di potassio.

Gr. 1,44 di $PbSO_3$ consumarono $KMnO_4$ $^N/_{10}$ cc. 95.

Calcolato $PbSO_3$: 1,44; trovato: 1,36.

Per eseguire la determinazione si sospende il solfito in molta acqua bollita e fredda, si acidifica con acido solforico concentrato e poi rapidamente si titola con permanganato. Non si può metter subito il solfito in presenza di una certa quantità di permanganato e poi acidificare perchè a seconda della quantità del solfito si può per la rapida riduzione originare del biossido che intralcia il buon andamento della reazione.

Per esser certi che non rimanga incluso del biossido nel solfito è bene lasciarlo a contatto coll'acido solforoso per vari giorni, agitando di frequente, sebbene sia sufficiente un tempo assai più breve. La rapidità della riduzione dipende dallo stato di umidità del biossido. Se esso è perfettamente secco e finamente polverizzato la reazione non è completa se non dopo 15-20 giorni; ma se è umido e di recente preparato la riduzione avviene istantaneamente e con forte sviluppo di calore, e la reazione è completa in poche ore. In tal caso è indispensabile raffreddare bene con ghiaccio se non si vuole aumentare la quantità di solfato. Però sia che si adoperi biossido ben secco, sia che si impieghi quello ancora umido, i prodotti che si ottengono sono sempre gli stessi, giacchè sempre si forma una molecola di solfito e si libera un atomo di ossigeno che è quello che ossida l'acido solforoso a solforico.

Secondo Vogel (1) l'acido solforoso agendo sul biossido di piombo scaldato al rosso darebbe quantitativamente solfato secondo l'equazione

$$PbO_2 + SO_2 = PbSO_4$$

(1) Vogel, Kastn., *4*, 434.

è chiaro che qui le variate condizioni non permettono di osservare il grado intermedio.

I. Meyer [1] invece ammette che il biossido di piombo reagisce sull'acido solforoso in modo analogo al biossido di manganese, sebbene assai più lentamente; dopo quanto fu esposto è evidente quanto diverso sia il loro comportamento, poichè operando in condizioni del tutto identiche, mentre nell'un caso si ottiene sempre ditionato, nell'altro si ha solfito e riuscirono negativi i saggi fatti in quest'ultimo caso nelle varie preparazioni allo scopo di svelare la presenza di acido ditionico.

3° *Reazione fra i veri perossidi e l'anidride solforosa.*

Avendo potuto dimostrare nel modo anzidetto che nella reazione fra acido solforoso e biossido di piombo la formazione del solfato è di origine secondaria ho voluto vedere se questo avviene anche nel caso dei veri perossidi (BaO_2, CaO_2, Na_2O_2). Se si sospende in acqua del perossido di bario idrato ($BaO_2 + 8H_2O$) o del perossido di calcio ($CaO_2 + 8H_2O$) e poi si fa passare una lenta corrente di acido solforoso, un po' alla volta il perossido sparisce per dare origine a del solfato di bario, rispettivamente di calcio.

Se al contrario si fa una soluzione satura di bisolfito di sodio o di ammonio e poi si aggiunge il perossido in modo che esso si trovi sempre in eccesso di acido solforoso e di bisolfito che sottragga l'acido solforico man mano che si forma, quando tutto il perossido è scomparso, il residuo è costituito da un miscuglio di solfato e di solfito di bario e nel liquido si riscontra una notevole quantità di solfato alcalino. Però la quantità di solfito è piccola in confronto alla quantità di solfato: la qual cosa fa vedere, che nel caso in cui i due ossigeni sono collegati fra di loro non ha luogo la reazione analoga alla precedente ($BaO_2 + SO_2 = BaSO_3 + O$) ma prevale invece l'altra ($BaO_2 + H_2SO_3 = BaSO_3 + H_2O_2$) perciò le fasi della reazione saranno esprimibili colle equazioni seguenti:

I. $BaO_2 + H_2SO_3 = BaSO_3 + H_2O_2$
II. $SO_2 + H_2O_2 = H_2SO_4$
III. $BaSO_3 + H_2O_2 = BaSO_4 + H_2O$

Per constatare che realmente i prodotti della reazione sono

(1) I. Meyer, l. c.

solfato e alquanto solfito, si raccoglie su filtro il miscuglio, quando tutto il perossido di bario è scomparso, e si lava con acqua.

Per azione dell'HCl, si manifesta subito un leggero sviluppo gassoso di SO_2: la soluzione filtrata e liberata dal bario passato in soluzione, non contiene alcali per cui l'acido solforoso proviene dalla presenza del solfito di bario e non da solfito alcalino.

Questa esperienza ci viene così a confermare che i due atomi di ossigeno, non solo debbono trovarsi in identici rapporti rispetto al modo con cui saturano le valenze del metallo, ma che debbono ancora essere fra di loro concatenati se di fronte ad un riducente, qual'è l'acido solforoso, essi in una prima fase reagiscono uniti come si rileva dalla equazione (I). La reazione per la quale prepondera la formazione di solfato di bario, benchè vi sia presente il solfito alcalino si deve senza dubbio ricercare nella maggiore capacità di ossidazione dell'acqua ossigenata, che può ossidare il solfito di bario a solfato, ad ogni modo sfugge ancora tanto solfito (circa il 6-10 %) da non lasciar dubbio sul modo col quale il processo si compie.

L'espressione quindi di Meyer già riportata nelle prime pagine di questa Nota che cioè « i perossidi, si congiungono con biossido di zolfo, direttamente a solfato » è inesatta perchè in presenza di acqua si passa sempre per la fase intermedia del solfito.

4° *Reazione fra i sesquiossidi di* Fe, Co, Ni *e l'acido solforoso.*

Com'è noto, Gélis [1] aveva osservato che si può avere acido ditionico facendo passare anidride solforosa nell'acqua la quale tiene in sospensione dell'idrato ferrico. Seubert ed Elten [2] dimostrarono che nel liquido rosso scuro che si osserva in una prima fase della reazione è contenuto solfito ferrico, ma ben presto il liquido diventa incoloro e allora si trova ditionato. Con Gélis si deve ammettere che il solfito ferrico si decomponga secondo la seguente equazione in solfito ferroso e ditionato ferroso.

$$Fe_2(SO_3)_3 = FeSO_3 + FeS_2O_6$$

I. Meyer [3] estendendo questa reazione ad altri ossidi potè

(1) Gélis, Ann. d. Chem. [3] *65*, 222.
(2) Seubert und Elten, Zeitschr. f. an. Chem., *4*, 86.
(3) Meyer, l. c.

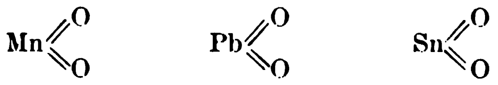
constatare che i metalli del gruppo del ferro si prestano sopratutto alla formazione di acido ditionico, perchè da essi si ha un buon rendimento in questo acido. Meyer ha poi potuto constatare per il sesquiossido di ferro che il risultato è lo stesso sia che l'anidride solforosa si faccia gorgogliare in una soluzione fredda o in una calda ossia la decolorazione e quindi la trasformazione si compie indipendentemente dalla temperatura.

Io ho potuto confermare questa formazione di acido ditionico. Difatti se nell'acqua contenente in sospensione del sesquiossido di ferro, di cobalto, di nickel, si fa passare anidride solforosa fino a saturazione, con barite si elimina il metallo e poi con acido carbonico l'eccesso di base, si ottiene un liquido che filtrato ed evaporato lascia un buon rendimento in ditionato di bario. Questa regolarità che si presenta in tutti e tre i sesquiossidi ci da modo di fare in seguito qualche considerazione.

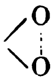
III. PARTE TEORICA.

Alcune considerazioni sulla costituzione dei biossidi e dei solfiti.

Comunemente per i biossidi ad es: di manganese, di piombo, di stagno si ammette la costituzione seguente:

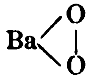


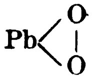
dove l'ossigeno si troverebbe rispetto ai tre differenti metalli in identico rapporto. Ora in queste forme superiori si osserva che le proprietà chimiche e l'andamento delle reazioni dipendono dagli atomi di ossigeno e sopratutto dalla concatenazione di essi e poca influenza ha la natura del metallo elettropositivo, precisamente come poca influenza ha nel caso dei veri perossidi, dove ad es: $\overset{II}{Ba}O_2$, $\overset{II}{Ca}O_2$, $\overset{VI}{Cr}O_2(O_2)$, $\overset{VI}{Ti}O(O_2)$ reagiscono tutti nella stessa maniera, in virtù del gruppo caratteristico



che essi tutti contengono. Se quindi le esperienze sopra riferite conducono a risultati completamente diversi, sembra logico il pen-

sare che nel caso del biossido di piombo i due atomi di ossigeno si possano trovare collegati in modo del tutto diverso da quello in cui li riteniamo uniti nel biossido di manganese. La formazione del solfito di piombo in certo modo analoga alla comparsa del solfito di bario da perossido di bario ed acido solforoso starebbe quasi ad attestare un analogo concatenamento dei due atomi di ossigeno cioè





Però questo non si può ammettere sia perchè dal biossido di piombo con gli acidi non si può avere acqua ossigenata, sia perchè allora noi dovremmo considerare il piombo come bivalente il che è contrario a quanto ci dice l'esperienza. Sappiamo infatti che per azione di acido cloridrico il biossido di piombo dà tetracloruro cioè un composto di una forma superiore a $Pb X_2$ precisamente come una forma superiore a $Mn X_2$ si ottiene dal biossido di manganese; e questo a differenza dei composti ottenuti per azione di acido cloridrico sul perossido di bario, giacchè mentre in quest'ultimo, e così nei veri perossidi il metallo ritiene la forma di combinazione degli ordinari sali, nei biossidi di piombo e di manganese si ha una forma superiore. Non vi è perciò dubbio che l'ossigeno si deve considerare legato in questo caso al metallo elettropositivo con più di due valenze.

Esaminiamo ora che cosa vi è di comune nel meccanismo delle due reazioni

1° Tanto il manganese che il piombo per l'avvenuta riduzione diminuiscono dello stesso grado la loro valenza, giacchè dalla forma superiore $M X_4$ passano a quella di MX_2.

2° Lo zolfo dell'acido solforoso rimane durante l'ossidazione esavalente. L'unica differenza è la seguente: nel caso del biossido di manganese si ha una specie di condensazione per cui il metallo elettropositivo si deve trovare unito allo zolfo per mezzo dell'ossigeno e non direttamente; mentre nel caso del biossido di piombo non solo non si ha condensazione ma si potrebbe quasi dire che l'SO_2 ha reagito soltanto con una parte della molecola di biossido, dal momento che si libera quantitativamente ossigeno.

Non si può parlare di instabilità di composti, giacchè il ditionato

di manganese e il ditionato di piombo una volta formati sono assai stabili e solubilissimi in acqua; non si può ricorrere all'insolubilità del solfato di piombo di fronte alla discreta solubilità del solfato di manganese in presenza di SO_2, giacchè abbiamo visto che quest'ultimo, se si forma, si forma solo in traccie, mentre il primo costituisce invece tutto il prodotto della reazione; e neppure si può pensare che dipenda dalle proprietà acide più pronunciate nel biossido di manganese che non nel biossido di piombo, giacchè il complesso che si origina nel caso del manganese nulla ha di comune colla natura degli acidi complessi, avendo esso perduto nella riduzione il suo carattere acido se quindi una differenza esiste, a me pare essa debba derivare soltanto dall'aggruppamento degli atomi di ossigeno.

Che se questo non si volesse ammettere, allora data la stessa costituzione per il biossido di piombo e quello di manganese, dal momento che non si forma acido ditionico nel 1° caso mentre nel secondo sì, potrebbe nascere il dubbio che per qualche fattore ancora non noto si possa realizzare l'equazione:

$$\mathrm{Pb}\left<\begin{matrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\mathrm{OH}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right>\mathrm{SO_2} = \mathrm{Pb}\overset{\mathrm{O}}{\frown}\mathrm{SO_2} + \mathrm{H_2O}$$

e quest'acqua ossigenata ossiderebbe l'acido solforoso a solforico. Ora non è facile dimostrare per via diretta che realmente non si forma H_2O_2 perchè essa verrebbe distrutta dall'eccesso di SO_2, ma certo si può dedurre per analogia che tale reazione non deve aver luogo, giacchè tutte le volte che si origina acqua ossigenata come nel caso dei veri perossidi, il prodotto finale della reazione è il solfato con traccia di solfito e non il contrario come precisamente avviene nel caso del piombo. Nè si può parlare di maggiore o minore solubilità giacchè il solfito di piombo è quasi altrettanto insolubile quanto quello di bario per cui necessariamente si deve ammettere che il tipo di reazione sia diverso e che questa diversità dipenda dalla differente concatenazione degli atomi di ossigeno.

Del resto quando anche si mostrasse che si origina acqua ossigenata ammettendo la costituzione anzidetta, sussisterebbe sempre la differenza che ho fatto rilevare e resterebbe ugualmente da ricercarsene la causa.

Posso anzi aggiungere di aver constatato come anche rispetto all'acido selenioso, biossido di piombo e biossido di manganese mantengono le stesse differenze fondamentali che già notammo per l'acido solforoso. Se si fa reagire sul biossido di manganese l'acido selenioso, avviene quasi subito la riduzione e si ottiene un composto di colore giallo, insolubile in acqua che mostra proprietà differenti dall'ordinario selenito manganoso ([1]). Ma qualunque sia la natura del composto che si origina, qui voglio far notare che se si filtra subito il liquido, esso non contiene acido selenico il che vuol dire che acido selenioso e biossido di manganese hanno reagito fra di loro sommandosi senza liberare ossigeno.

Se prendiamo invece il biossido di piombo, riscontriamo anche qui che la riduzione ha luogo, notiamo la formazione di selenito di piombo, e nel liquido riscontriamo la presenza di acido selenico ossia anche in questo caso ha luogo la reazione ([2])

$$PbO_2 + SeO_2 = PbSeO_3 + O$$

mentre nel 1° caso non può avvenire che una delle due seguenti trasformazioni:

$$Mn\begin{matrix} \diagup\!\!\!\!= O \\ \diagdown\!\!\!\!= O \end{matrix} + \begin{matrix} SeO_2 \\ SeO_2 \end{matrix} = Mn\begin{matrix} \diagup O - SeO_2 \\ \vdots \\ \diagdown O - SeO_2 \end{matrix}$$

ovvero

$$Mn\begin{matrix} \diagup\!\!\!\!= O \\ \diagdown\!\!\!\!= O \end{matrix} + \begin{matrix} SeO_2 \\ SeO_2 \end{matrix} = Mn\begin{matrix} \diagup O - SeO_2 \\ \diagdown O - SeO_2 \end{matrix}$$

Per meglio intendere le differenze su cui voglio richiamare l'attenzione, riporto uno di seguito all'altro gli schemi che danno i diversi prodotti finali:

(A) $MnO_2 + 2H_2SO_3 = MnS_2O_6 + 2H_2O$

(B) $PbO_2 + H_2SO_3 = PbSO_3 + H_2O + O$

(C) $BaO_2 + H_2SO_3 = BaSO_3 + H_2O_2 = BaSO_4 + H_2O$

ed analoghe reazioni si hanno per l'acido selenioso.

([1]) E' probabile che si tratti di un composto diverso da quello ottenuto da Laugier (Bull. Soc. Chim. 47, 915 - Bul. Ber. 20, Bd. 3°, 684) forse quello corrispondente all'acido ditionico. In un altro lavoro preciserò le condizioni e descriverò i caratteri di questi nuovi ed interessanti composti.

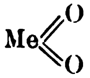
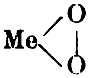
([2]) Delle determinazioni quantitative che permettono un perfetto parallelismo fra le due reazioni mi occuperò in un'altra nota che pubblicherò fra breve

Ossia data la grande azione ossidante dell'acqua ossigenata sul solfito si può dire che a reazione compiuta si giunge ai seguenti anioni

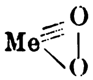
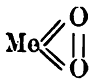
Per il tipo (A). . . . . S_2O_6''
Per il tipo (B). . . . . SO_3''
Per il tipo (C). . . . . SO_4''

Da ciò si è senza dubbio portati ad ammettere, come dicevo più sopra, un diverso concatenamento degli atomi di ossigeno.

Di qual natura sia questo nuovo aggruppamento degli atomi di ossigeno che si dovrebbe ammettere come esistente nei biossidi del tipo (B) è difficile poterlo con sicurezza affermare fino a che con altri fatti sperimentali non avrò meglio chiarita questa diversità di costituzione. Se si tien presente però che nel tipo A e B il metallo deve essere tetravalente; che nel tipo C è innegabile l'esistenza del legame fra i due atomi di ossigeno per la possibilità di avere facilissimamente acqua ossigenata; che nel tipo A i due atomi di ossigeno devono essere liberi e legati con tutte le loro valenze all'atomo di metallo elettropositivo, perchè essi danno con facilità un composto di addizione, si vede subito che ammessi per C e A gli ordinari tipi di struttura:

(A)  e  (C)

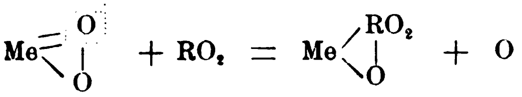
per il tipo B, non potremo avere che due nuovi aggruppamenti cioè:

(B_1)  ovvero  (B_2)

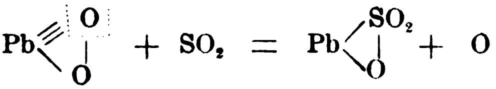
giacchè per l'ossigeno, almeno dai casi finora conosciuti non si può dedurre se non la bi- e tetravalenza [1].

[1] Conf.: Valenzlehre von W. Hinrichsen; Sammlung Ahrens Vorträge Bd. VII, pag. 63 (1902) Thomsen, Ber. d. deut. Chem. Ges., 1088 (1885); Raoult Ann. Chem. [6] *4*, 401; Friedel, Bull. Soc. Chim., *24*, 160, 241; Hayes, Phyl Mag. [5] *25*, 221; Meldola, Phyl. Mag., *162*, 403; Rose, Pogg. Ann., *120*, 1 Wöhler, Liebig. Ann., *114*, 119; Brühl, Ber. d. deut. Chem. Ges., *28*, 2847 2866; *30*, 102; *33*, 1709; Zeitsch. f. phys. Chem., *18*, 514; Tafel, Ber. de deut. chem. Ges., *27*, 2297; Nernst, Zeitschr. f. phys. chem., *13*, 531; Clavert Ann. d. phys., *1*, 483; Bach, Berich. der deut. chem. Ges., *33*, 3117; Baye und Villiger, Ber. d. deutsch chem. Ges., *34*, 2679, 3612; *35*, 1 01.

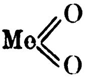
La facilità con cui si libera un solo atomo di ossigeno, mentre il secondo atomo reagisce sempre unito al metallo elettropositivo starebbe ad attestare un diverso rapporto dei due atomi di ossigeno coll'elemento e ciò si comprende assai bene se si esprime la costituzione con la formula di stru tura (B_1). Sarebbero perciò questi biossidi così costituiti da considerarsi come derivati da un atomo di ossigeno tetravalente e per l'azione del riducente soltanto quell'ossigeno che si troverebbe unito al metallo in modo più labile verrebbe ad essere intaccato. Data la minore stabilità dei composti dell'ossonio molto probabilmente la riduzione avverrebbe per lo sdoppiamento dei legami nel modo indicato dallo schema seguente:



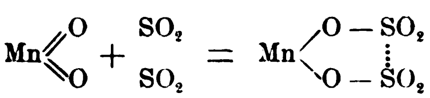
e nel caso del biossido di piombo:



La formola (B_2) è forse meno probabile perchè data la simmetria molecolare e l'eguaglianza dei rapporti fra i due atomi di ossigeno col metallo elettropositivo si dovrebbe avere o acqua ossigenata e solfito simmetrico il che è contrario all'esperienza: ovvero si dovrebbe avere un prodotto di ossidazione per addizione il che è anch'esso contrario all'esperienza.

Quando si tratta invece del tipo ordinario di biossidi 

in cui i due ossigeni sono direttamente collegati al metallo tetravalente e senza alcun legame fra di loro è facile comprendere come l'ossidazione avvenga per addizione delle molecole del riducente, così ad es. nel caso del manganese:



Che la reazione fra biossido di piombo e anidride solforosa avvenga nel modo dianzi accennato vien confermato anche dal fatto che il solfito che si ottiene è il solfito asimmetrico. Difatti bollendo a ricadere per qualche tempo su bagno-maria il solfito di piombo

con quantità equimolecolari di solfato di metile (1), in presenza di un pò di alcool si ottiene metilsolfonato di piombo quello stesso sale che si ottiene bollendo con solfato di metile il solfito ottenuto per doppia decomposizione fra acetato di piombo e bisolfito di sodio, fra acetato di piombo e solfito neutro ovvero anche per azione di SO_2 gassoso sulle soluzioni di acetato di piombo. Però deve aver luogo qualche altra ragione secondaria giacchè dopo qualche tempo si incomincia a sentire l'odore di SO_2, che secondo l'equazione di eterificazione non dovrebbe originarsi. Non ho creduto di doverne approfondire lo studio giacchè a me bastava di poter constatare la simmetria o asimmetria del composto. D'altronde il modo stesso di prepararlo lascia prevedere quanto l'esperienza ha dimostrato. Difatti se nella formazione del solfito si libera un atomo di ossigeno, questo non può eliminarsi che per due sole vie cioè o per riduzione del biossido stesso o per riduzione dell'SO_2; ma considerando la tendenza del gruppo SO ad assorbire ossigeno e data la preesistenza dell'anidride solforosa, non si presenta probabile la scissione.

$$SO_2 \longrightarrow SO + O$$

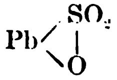
per cui si realizzerà soltanto l''altra:

$$PbO_2 \longrightarrow PbO + O$$

ossia

$$PbO_2 + SO_2 = PbO . SO_2 + O$$

e al solfito che si origina spetterà quindi la struttura:



che è quella dell'acido solforoso asimmetrico. Alcuni solfiti asimmetrici (2) potranno dunque ottenersi riducendo i rispettivi biossidi

(1) Per consiglio del Prof. Angeli, al quale esprimo qui i miei più vivi ringraziamenti, ho dato la preferenza al solfato di metile, giacchè l'eterificazione con i ioduri alcolici è molto complicata e poco sicura a causa dei prodotti di scissione che si originano.

(2) Con questo metodo ho potuto ottenere derivati dall'acido selenioso asimmetrico, per cui di uno stesso acido si possono avere due sali isomeri, a cui corrispondono probabilmente due eteri isomeri; cambiando dunque la natura delle sostanze che reagiscono si possono avere come in chimica organica dei veri casi di isomeria, come dimostrerò in un lavoro che verrà presto pubblicato

con SO_2, e siccome anche dai solfiti preparati con gli ordinari metodi si giunge agli stessi eteri la reazione suddescritta viene a confermare che i solfiti se sono ottenuti per azione dell'SO_2, sono sempre corrispondenti all'acido solforoso asimmetrico. Da ciò si conclude anche che volendo preparare i solfiti simmetrici bisogna ricorrere necessariamente all'ossidazione di composti che contengono preformato il gruppo

$$SO\langle$$

come dimostrerò meglio in un altro lavoro. La valenza del metallo non deve avere alcuna influenza, giacchè tanto dai solfiti dei metalli bivalenti, piombo, bario, calcio, magnesio come da quelli monovalenti potassio, sodio, argento si arriva sempre allo stesso etere corrispondente all'acido solforico $H \cdot SO_2 \cdot OH$.

Dopo quanto ho detto si potrebbe domandare, perchè mai vediamo ricomparire nei sesquiossidi del gruppo del ferro la capacità di dare acido ditionico, mentre composti quali il biossido di piombo, il biossido di stagno non lo danno? Dire che si forma il solfito, corrispondente al grado superiore di ossidazione, il quale essendo instabile si scinde in due composti inferiori, a me pare sia soltanto la constatazione di un fatto sperimentale, ma esso non spiega per qual ragione compaiono proprio quei due tipi di sali come prodotti di scissione. Ora essendosi potuto accertare l'esistenza di queste tre classi:

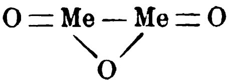
$$\text{(A)} \quad Me_{I}\,O_2 + 2SO_2 = Me_{I}\,S_2O_6$$
$$\text{(B)} \quad Me_{II}\,O_2 + SO_2 = Me_{II}\,SO_3 + O$$
$$\text{(C)} \quad Me_{III}\,O_2 + SO_2 = Me_{III}SO_4$$

bisognerebbe ammettere che anche nei sesquiossidi di Fe . Co . Ni e fors'anche in molti altri sesquiossidi debba preesistere un gruppo

$$= MeO_2$$

che è quello che darà acido ditionico.

La formula di costituzione dei sesquiossidi comunemente ammessa

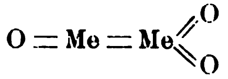


dovrà quindi con ogni probabilità essere sostituita in tali casi da

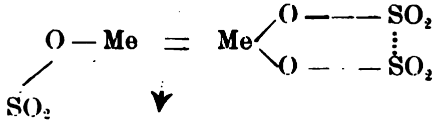
un'altra la quale contiene questo gruppo. Si sa che questi solfiti si scompongono nel modo seguente:

$$\overset{III}{Me_2}(SO_3)_3 = \overset{II}{Me}SO_3 + \overset{II}{Me}S_2O_6$$

e certo non può considerarsi questa instabilità come dipendente esclusivamente dal mezzo in cui la reazione avviene. Molto probabilmente i due nuclei fondamentali che costituiranno i due nuovi sali quando si sarà addizionato il riducente si trovan già presenti entrambi nella molecola del sesquiossido. Se si ammettesse ad es. una costituzione di questo tipo



si comprenderebbe meglio l'azione dell'acido solforoso e la conseguente scissione: in un primo momento si avrebbe una addizione di molecole di SO_2



poi con l'eccesso di SO_2 avverrebbe la demolizione del nuovo complesso molecolare, secondo indica la freccia. In altre parole finchè gli atomi di metallo possono rimanere tetravalenti, si avrebbe l'esistenza del solfito superiore, ma non appena formato, il riducente tende a togliere a quest'atomo le cariche elettriche a essi necessarie per l'ossidazione ed allora per stabilire quest'equilibrio i due pezzi di molecola prendono quel loro assetto definitivo.

Riferirò in altro luogo sul risultato delle mie ulteriori osservazioni su questo argomento, qui ho voluto accennare soltanto come vi debbano essere relazioni intime fra la costituzione dei sesquiossidi e quella degli altri biossidi.

Ed è qui il caso di fare rilevare come lo studio del problema da me formulato possa servire a diagnosticare di qual natura sono certi biossidi e certi sesquiossidi. Se ad es. si tratta di un biossido e non di un perossido, esso con gli acidi non deve dare acqua ossigenata e con SO_2 deve dare o ditionato o solfito. Basta allora una determinazione di acido ditionico nel primo caso o di acido solforico nel secondo caso per sapere se esso appartiene al tipo A

o B. Ove poi si trattasse di sesquiossido allora accanto all'acido ditionico si dovrebbe avere una equivalente quantità di solfito. Basta in questo caso una determinazione quantitativa dei due acidi corrispondenti per poter decidere la questione.

Si comprende che l'applicazione di questo metodo riesce utilissima in tutti quei casi nei quali la natura stessa del composto o le condizioni genetiche di esso non permettono una netta separazione od una completa purificazione.

Ma oltre a ciò il metodo da me descritto per provare la formazione di solfito di piombo da biossido di piombo ed acido solforoso si deve ritenere d'indole generale e serve molto bene non solo a precisare come ho detto il tipo del biossido, ma anche a caratterizzare certi tipi di composti inferiori i quali per altra via non si potrebbero facilmente ottenere. Per dare un'idea precisa di quanto qui affermo voglio citare un esempio. Si sa come sia ancora dubbia l'esistenza del protossido di iridio, e come l'esistenza di questo composto sia basata sopratutto sull'esistenza di alcuni solfiti doppi del solfito iridoso con i solfiti alcalini, studiati da Claus (1) e poi da Seubert (2). Però la reazione è molto complicata ed io credo che con ogni probabilità si vengano a formare in quelle condizioni sali complessi, l'origine dei quali spiega perchè riuscirono sempre vani gli sforzi dei chimici, che si occupavano dell'argomento, a preparare il solfito iridoso Ir_2SO_3. Ora è evidente che, modificando opportunamente le condizioni, se il biossido di iridio appartiene al nuovo tipo, si potrà realizzare la seguente reazione:

$$IrO_2 + SO_2 = IrSO_3 + O$$

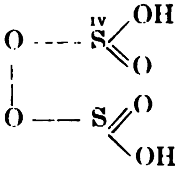
la quale permetterà di isolare un composto ben definito, di natura tale che la forma di combinazione resti del tutto in modo chiaro stabilita.

Prima di riassumere le conclusioni di questo lavoro devo fare qualche osservazione sulla costituzione dell'acido ditionico, giacchè da quanto si è mostrato in questa memoria a me pare che essa resti assai chiarita.

(1) Claus, Journ. für prakt, Chem. [1] t. *42*, pag. 359.
(2) Seubert, Ber. d. deutsch. Chem. Ges., XI, pag. 1761.

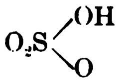
Si sa che Mendeleyeff ([1]) attribuiva all'acido ditionico una formola di costituzione analoga all'acido ossalico con l'atomo di zolfo bivalente

e che Michaelis ([2]) lo considera invece come derivante dallo zolfo tetravalente

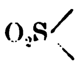


cioè i due residui acidi si collegherebbero mediante l'atomo di ossigeno.

Quest'ultima formola è sostenuta anche da Spring ([3]) e riportata nel trattato di Chimica inorganica del Dammer ([4]). Ora si è visto come all'acido solforoso in presenza di acqua spetti la costituzione asimmetrica



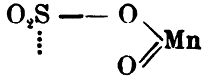
e come il ditionato di manganese debba considerarsi quale un prodotto di addizione di due molecole di SO_2 con una di biossido. Nell'acido solforoso una volta ammessa la costituzione asimmetrica l'atomo di zolfo è già esavalente per cui è evidente che data la preesistenza del gruppo



se una delle valenze va impiegata per sommarsi all'ossigeno del biossido nell'atto della riduzione di questo, l'altra si fonderà con la corrispondente valenza rimasta libera nella seconda molecola di SO_2 che contemporaneamente reagisce coll'altro atomo di ossigeno.

([1]) Mendeleyeff, Ber. d. deutsch. Chem. Ges. *3*, 871.
([2]) Michaelis, Liebig. Ann. *170*, 37.
([3]) Spring, Ber. der deutsch. Chem. Ges., 1873, 1108.
([4]) Dammer, Handbuch d. an. chem., vol. I, 653.

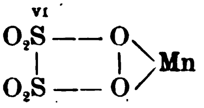
Ma prescindendo da ciò, se il ditionato di manganese somma due molecole di SO_2 senza perdere ossigeno, è evidente che il metallo resterà unito allo zolfo per mezzo dell'ossigeno e quindi si originerà un gruppo di questa forma



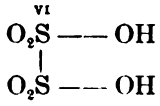
che darà ditionato quando anche il secondo atomo di ossigeno avrà reagito.

Il modo stesso di formazione del composto ci dice dunque che le due molecole d'anidride solforosa si collegano in una sola, dando origine ad un nuovo acido, direttamente per gli atomi di zolfo e precisamente con quella valenza che nell'acido solforoso, asimmetrico in circostanze ordinarie, sarebbe saturata da un atomo di idrogeno senza l'intermediario ossigeno.

La formola di costituzione che meglio interpreta i fatti sperimentati dovrà quindi derivarsi dallo zolfo esavalente nel modo anzidetto:



Ditionato manganoso



Acido ditionico

CONCLUSIONI.

I risultati più interessanti che si possono dedurre dalle esperienze descritte e dalle osservazioni fatte si posson riassumere come segue:

1° Nella reazione fra anidride solforosa e biossido di manganese si genera come prodotto primario acido ditionico e come prodotto secondario acido solforico. La reazione deve considerarsi come un processo coniugato di ossidazione e riduzione, onde l'origine dell'acido solforico dipende da un fenomeno di induzione chimica in cui l'attore MnO_2 mediante l'induttore SO_2 ossida l'accettore MnS_2O_6. Non liberandosi ossigeno nella reazione è evidente che il ditionato di manganese deve considerarsi come un prodotto di addizione di due molecole di SO_2 con una molecola di MnO_2.

2° Nella reazione fra anidride solforosa e biossido di piombo si forma invece solfito di piombo e si libera quantitativamente

un atomo di ossigeno, come si è dimostrato con un piccolo artificio sperimentale. Nella soluzione non vi è traccia di acido ditionico.

3° Nella reazione fra acido solforoso ed i veri perossidi si dovrebbe ottenere solfito ed acqua ossigenata, ma la maggiore capacità di ossidazione di quest'ultima ossida facilmente il solfito a solfato.

4° Con lo stesso reattivo SO_2 si posson dunque avere 3 tipi di reazione per una stessa quantità di ossigeno « due atomi » contenuti in un dato composto. Senza dubbio questi due atomi dovranno perciò essere diversamente legati al metallo elettropositivo ed eventualmente anche fra di loro. Dal modo come reagiscono si può dedurre che chiamando A, B, C, i diversi tipi che ne risultano, si avrà:

(A) $\mathrm{Me_I}\!\begin{smallmatrix}\nearrow\!\!\!\!\nearrow O \\ \searrow\!\!\!\!\searrow O\end{smallmatrix}$; (B) $\mathrm{Me_{II}}\!\begin{smallmatrix}\nearrow\!\!\!\!\nearrow O \\ \quad\mid \\ \searrow O\end{smallmatrix}$; (C) $\mathrm{Me_{III}}\!\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \quad\mid \\ \searrow O\end{smallmatrix}$

ai quali corrispondono i sali

(A) Ditionati ; (B) Solfiti ; (C) Solfati

5° Nella reazione fra acido solforoso ed i sesquiossidi dei metalli del gruppo del ferro (Fe, Co, Ni,) si ottiene una molecola di solfito ed una molecola di ditionato (sali al minimo) come prodotto di scomposizione di un instabile solfito (sale al massimo).

Ma dal momento che si cade costantemente nel tipo di reazione A si potrebbe ritenere che nei sesquiossidi vi debba esser contenuto un gruppo $= \mathrm{Me}\!\begin{smallmatrix}\nearrow\!\!\!\!\nearrow O \\ \searrow\!\!\!\!\searrow O\end{smallmatrix}$, in tal caso molto probabilmente la formola di costituzione dei sesquiossidi dovrebbe esprimersi con la seguente struttura $O = \mathrm{Me} = \mathrm{Me}\!\begin{smallmatrix}\nearrow\!\!\!\!\nearrow O \\ \searrow\!\!\!\!\searrow O\end{smallmatrix}$ dove uno degli atomi di metallo sarebbe da ritenersi esavalente.

6° Siccome dal biossido di piombo per azione dell'acido solforoso si libera un atomo di ossigeno ed al residuo si unisce una molecola intera di SO_2 per dare il solfito di piombo, l'atomo di piombo si deve trovare unito allo zolfo da una parte mediante l'ossigeno dall'altra direttamente ed il solfito che ne risulta avrà così la costituzione asimmetrica.

7° L'asimmetria di questo solfito vien confermata dall'eterificazione con solfato di metile, la quale conduce al metilsolfonato di piombo e siccome allo stesso acido metilsolfonico si giunge eterificando solfiti di metalli bivalenti e monovalenti comunque preparati, così si deve ritenere sperimentalmente confermato che i solfiti posseggono nelle condizioni ordinarie una costituzione asimmetrica. Si comprende come in tal caso resta stabilita l'esavalenza dell'atomo di zolfo.

8° Seguendo il modo di formazione del ditionato di manganese e dovendosi esso considerare quale prodotto di addizione ne risulta come formola di struttura dell'acido ditionico la seguente:

$$\begin{array}{l} O_2S \text{---} OH \\ \;\;| \\ O_2S \text{---} OH \end{array}$$

9° Si accenna alla possibilità che i tipi di reazione studiati possano servire a dimostrare la natura dei biossidi e di alcuni sesquiossidi in quei casi in cui non è possibile l'isolamento di questi composti, ovvero anche a confermare la natura di alcune forme inferiori di combinazione le quali coi mezzi ordinari non potrebbero essere sicuramente identificate.

10° Si continua lo studio di quanto è stato svolto o sommariamente accennato nel corso di questa Memoria.

Firenze, luglio 1907, Laboratorio di Chimica Farmaceutica del R. Istituto di studi superiori.

Sui persolfuri d'idrogeno.

Nota di G. BRUNI e A. BORGO.

(Giunta il 26 dicembre 1907).

I. Parte storica.

Le nostre conoscenze intorno ai composti persolforati dell'idrogeno sono ancora assai incomplete, nonostante l'interesse teorico che queste sostanze presentano, sia in sè, sia per le loro relazioni coi polisolfuri metallici. Dai non numerosi lavori che si trovano nella letteratura chimica su questo argomento, non risulta

nemmeno in modo sicuro se esista un solo o più persolfuri d'idrogeno.

Le prime esperienze risalgono a Scheele ([1]), il quale osservò che decomponendo un polisolfuro con acido cloridrico, si separa un olio giallo insolubile nell'acqua.

I primi dati quantitativi sulla sua composizione si debbono a Berthollet, il quale gli assegna la formola H_3S_5.

Ricerche abbastanza estese si debbono a Thenard ([2]) il quale versa in acido cloridrico diluito il liquido che si ottiene bollendo a lungo zolfo con latte di calce e filtrando. Egli trova sempre nelle sue analisi più di quattro atomi di zolfo per una molecola di acido solfidrico, cioè composizioni corrispondenti a formole superiori ad H_2S_5. Tuttavia egli, guidato da considerazioni aprioristiche e cioè dall'analogia col perossido d'idrogeno, persiste nell'assegnare al persolfuro d'idrogeno la formola H_2S_4, ritenendo i liquidi più ricchi in zolfo come soluzioni di zolfo libero nel vero persolfuro. Che il suo modo di operare, leggermente modificato più tardi da Liebig ([3]), possa facilmente condurre a questo risultato, è chiaro; il suo liquido contiene infatti anche iposolfito, il quale, per trattamento coll'acido, dà zolfo, che si scioglie nel persolfuro contemporaneamente formato. Berthelot ([4]) osserva infatti che per preparare persolfuro puro è necessario partire da un polisolfuro alcalino preparato assolutamente fuori dal contatto dell'aria.

Ramsay ([5]) il quale operò pure col metodo di Thenard, ottenne persolfuri assai ricchi in zolfo, la cui formola empirica variava fra H_2S_7 e H_2S_{10}. Egli tentò di distillare il prodotto, ma osservò che ciò non è possibile nemmeno a pressione assai ridotta.

Una serie di ricerche si deve quindi a P. Sabatier ([6]). Nella prima egli determinò il calore di scomposizione che trovò positivo: da esso si deduce che il persolfuro d'idrogeno è una sostanza endotermica. Nella seconda egli dice di aver potuto distillare il persolfuro a pressione ridotta da 40 a 100 millimetri di mercurio.

([1]) Von der Luft und dem Feuer. 153 (1777).
([2]) Ann. chim. phys., *18*, 79 (1831).
([3]) Ann. Pharm., *2*, 27 (1832); *18*, 170 (1836).
([4]) Ann. chim. phys. [3], *49*, 450 (1857).
([5]) Journ. chem. Soc. [2], *12*, 857 (1874).
([6]) Compt. rend. *91*, 53 (1880); *100*, 1346, 1585 (1885).

In queste condizioni il persolfuro bollirebbe fra 60° e 85° e il liquido distillato avrebbe la composizione H_4S_5. L'autore inclina però verso l'opinione di Thenard, ed ammette cioè l'esistenza di un persolfuro H_2S_2 contenente ancora disciolto solfo libero. Nella terza Memoria studia le reazioni e le condizioni di scomposizione.

L'ultimo lavoro e nel tempo stesso il più esteso che si occupò del persolfuro di idrogeno fu eseguito da H. Rebs (1). Questo autore decomponeva polisolfuri di sodio, di potassio e di bario preparati assai accuratamente evitando il contatto dell'aria ed aggiungendo ai solfuri neutri quantità calcolate di zolfo, in modo da avere successivamente il bi-, il tri-, il tetra- ed il penta-solfuro. Da qualunque di questi polisolfuri egli partissse, otteneva sempre un persolfuro d'idrogeno la cui composizione oscillava in limiti abbastanza ristretti intorno alla formola H_2S_5. Egli concluse quindi che questo solo persolfuro fosse capace di esistere.

Se abbastanza scarsi sono i lavori riferentisi al persolfuro d'idrogeno libero, molto numerosi sono invece quelli che si riferiscono ai suoi sali. Senza pretendere di riportarli qui tutti, accenneremo solo alcuni degli ultimi: Küster ed Heberlein (2) dalla solubilità dello zolfo nelle soluzioni di solfuro sodico deducono l'esistenza di equilibrii complicati per diversi polisolfuri, fra i quali il tetrasolfuro si distingue per una maggiore stabilità. A risultati concordanti giunse più tardi Küster (3) mediante determinazioni di potenziale elettrico.

In genere sia per i polisolfuri alcalini, che per quelli alcalino terrosi, che per quelli di ammonio sembra che possano esistere tutti i diversi termini della serie R_2S_2, R_2S_3, ecc., come individui chimici distinti. Pel sodio e pel potassio sembra che il limite massimo di solforazione sia R_2S_5. Che per i metalli alcalini a peso atomico superiore si possano avere polisolfuri più ricchi in zolfo è dimostrato da un importante lavoro di W. Biltz e Wilke-Dörfurt (4) i quali mediante l'esame delle curve di congelamento delle miscele di zolfo coi solfuri di rubidio e di cesio poterono provare in modo sicuro l'esistenza dei polisolfuri Rb_2S_2, Rb_2S_3, Rb_2S_4, Rb_2S_5, e Rb_2S_6

(1) Lieb. Ann., *246*, 356 (1888).
(2) Zeitschr. anorg. Chem, *43*, 53 (1905).
(3) Zeitschr. anorg. Chem., *44*, 431 (1905).
(4) Zeitschr. anorg. Chem. *48*, 297 (1906).

e corrispondentemente pel cesio. Come assai giustamente osservano ciò non prova ancora che in altre condizioni non possano esistere composti anche più solforati. Per l'ammonio sembra infatti che tali composti possano esistere; sulla loro composizione si hanno però dati poco concordanti. Fritzsche (1) descrive il prodotto $(NH_4)_2S_7$ al quale Sabatier (2) attribuisce la formola $(NH_4)_2S_8$.

Più recentemente Bloxam (3) avrebbe ottenuto l'enneasolfuro $(NH_4)_2S_9$ (4).

Per analogia coi polijoduri, analogia che venne rilevata da parecchi autori, appare infatti verosimile che il massimo grado di solforazione che si possa aspettare sia R_2S_9.

Accenneremo infine che Le Blanc (5) ha trovato che lo zolfo si scioglie catodicamente dando l'anione bivalente S_5''.

Un particolare interesse presentano i polisolfuri di basi organiche, di cui però pochissimi sono conosciuti. Il primo lavoro su questo argomento si deve ad A. W. Hofmann (6). Egli, facendo agire una soluzione alcoolica di polisolfuro ammonico su una pure alcoolica di stricnina, ottenne un corpo ben cristallizzato che egli ritenne un polisolfuro acido o persolfidrato della formola $(C_{21}H_{22}O_2N_2)H_2S_3$. Verificò che per azione di acido solforico concentrato si ottiene un persolfuro di idrogeno che egli però non analizzò, ma a cui attribuì in base alla suddetta analisi del composto di stricnina la formola H_2S_3. E. Schmidt (7) il quale preparò lo stesso prodotto per azione dell'acido solfidrico ed ottenne pure un composto simile per la brucina, preferisce attribuire loro la formola $(C_{21}H_{22}O_2N_2)_2.3H_2S_2$ che per la composizione centesimale differisce assai poco dalla precedente.

Hofmann (8) ritornò più tardi sull'argomento e dimostrò che contrariamente alla sua prima opinione e a quella di Schmidt a

(1) Journ. prakt. Chem. *24*, 460 (1841).
(2) Compt. rend. *91*, 52 (1880).
(3) Journ. chem. Soc., *67*, 306 (1895).
(4) È strano che nella Chimie minérale del Moissan (vol. III, pp. 222-22? dove pure è citata la memoria del Bloxam non sia accennato questo interessante composto.
(5) Zeitschr. f. Elektrochemie *11*, 813 (1905).
(6) Berichte *1*, 81 (1868).
(7) Lieb. Ann. *180*, 287 (1876).
(8) Berichte *10*, 1087 (1877).

›mposto di s'rienina è più razionale assegnare la formola $(C_{21}H_{22}N_2)_2 \cdot H_2S_6$, interpretandolo come il polisolfuro neutro di un per-›lfuro d'idrogeno H_2S_6.

È assai singolare come questi lavori di Hofmann siano ripor-ıti inesattamente nei trattati anche recenti. Così nel Moissan (vol. I, p. 346-347), come nella nuova edizione del Gmelin-Kraut (vol. I, ag. 426-427), si cita solo la prima delle due prime Memorie e si ice che Hofmann ottenne un olio della composizione H_2S_5, mentre ome si disse egli non analizzò mai il persolfuro libero; nello tesso equivoco caddero parecchi degli autori succitati come Rebs e Sabatier. Nessuno poi cita la seconda Memoria in cui egli ret-tifica la sua prima ipotesi.

Tutti questi lavori sui polisolfuri mentre portano argomenti per far prevedere la possibilità di vari persolfuri d'idrogeno, non dicono però nulla sulla esistenza reale di tali sostanze allo stato libero.

I lavori esistenti in quest'ultimo campo sono tutti più o meno antichi, risalendo almeno ad un ventennio; essi sono quindi stati eseguiti quando la chimica inorganica non disponeva ancora dei mezzi che le fornisce ora la chimica fisica, come in prima linea i metodi per la determinazione delle grandezze molecolari. Ci è quindi sembrato interessante di riprendere in esame la questione, appli-candovi principalmente i metodi chimico-fisici.

II. Parte sperimentale.

1. *Preparazione, analisi e proprietà.*

Si sperimentarono i vari metodi proposti.

Facemmo anzitutto due preparazioni secondo il metodo di Rebs, sciogliendo cioè solfuro potassico puro « Kahlbaum » in alcool, aggiungendovi un eccesso di zolfo, scaldando a bagnomaria in tubo chiuso, cacciando l'alcool in corrente d'idrogeno, ripren-dendo con acqua e versando la soluzione filtrata in acido clori-drico diluito con due volumi d'acqua. L'olio separatosi veniva poi accuratamente seccato con cloruro di calcio fuso.

L'analisi si eseguiva pure col metodo di Rebs, che dà risul-tati esatti. Si scalda cioè il persolfuro in un palloncino prima pe-sato mantenendo una corrente d'idrogeno, si raccoglie l'idrogeno solforato in una bolla di Mohr con potassa e si ripesa il residuo di zolfo rimasto.

Preparato 1. Analizzato subito diede i seguenti risultati:

Gr. 2,9703 diedero gr. 0,4604 di idrog. solforato e gr. 2,5135 di zolfo residuo.

H_2S — 15,50; S — 84,62 % (1). Composizione empirica $H_2S_{6,8}$.

Preparato 2. Lasciato a sè per un paio di giorni, analizzato quando cominciava a deporre abbondanti cristalli di zolfo.

Gr. 4,8201 diedero gr. 0,5274 di idrog. solforato e gr. 4,2992 di zolfo.

H_2S — 10,84; S — 89,19 %. Composizione empirica $H_2S_{9,7}$.

Verificammo poi che non è necessario operare dapprima in soluzione alcoolica, ma che gli stessi risultati si ottengono anche operando addirittura in soluzione acquosa, sia in tubo chiuso, sia in un pallone in corrente d'idrogeno. Nelle preparazioni seguenti si usarono quantità pesate di zolfo. I prodotti si analizzarono appena essiccati, prima che avessero cominciato a deporre zolfo.

Preparato 3. Da 1 mol. K_2S + 2 atomi S:

Gr. 1,2690 diedero gr. 0,2164 di idrog. solforato e gr. 1,0554 di zolfo.

H_2S — 17,05; S — 83,17 %. Composizione empirica $H_2S_{6,2}$.

Preparato 4. Da 1 mol. K_2S + 4 at. S:

Gr. 2,0656 diedero gr. 0,3920 di idrog. solforato e gr. 1,6778 di zolfo.

H_2S — 18,97; S — 81,22 %. Composizione empirica $H_2S_{5,5}$.

Preparato 5. Proporzioni come sopra:

Gr. 2,2170 diedero gr. 0,3542 di idrog. solforato e gr. 1,8646 di zolfo.

H_2S — 15,98; S — 84,10 %. Composizione empirica $H_2S_{6,6}$.

Preparato 6. Da 1 mol. K_2S + 5 at. S:

Gr. 0,9360 diedero gr. 0,1544 di idrog. solforato e gr. 0,7870 di zolfo.

H_2S — 16.49; S — 84,08 %. Composizione empirica $H_2S_{6,4}$.

Preparato 7. Da 1 mol. K_2S + 9 at. S:

Gr. 2,0836 diedero gr. 0,3630 di idrog. solforato e gr. 1,7218 di zolfo.

H_2S — 17,42; S — 82,64 %. Composizione empirica $H_2S_{6,04}$.

(1) S'intende qui come sempre lo zolfo in più dell'atomo dell'acido solfidrico.

Si fecero poi alcune altre preparazioni adoperando, invece di solfuro potassico, solfuro di calcio puro di Kahlbaum.

Preparato 8. Da 1 mol. $CaS + 2$ at. S:

Gr. 2,9182 diedero gr. 0,4412 di idrog. solforato e gr. 2,4752 di zolfo.

H_2S — 15,12 ; S — 84,83 %. Composizione empirica $H_2S_{6,8}$.

Preparato 9. Da 1 mol. $CaS + 9$ at. S:

Gr. 3,1230 diedero gr. 0,5588 di idrog. solforato e gr. 2,5702 di zolfo.

H_2S — 17,89 ; S — 82,30 %. Composizione empirica $H_2S_{5,8}$.

Cercammo poscia di preparare liquidi più ricchi che fosse possibile in zolfo, sia sciogliendo zolfo cristallino in preparati già analizzati, sia lasciandoli a sè per tempo lungo finchè depositassero abbondantemente zolfo, decantando ed analizzando il liquido limpido.

Preparato 10. Dal preparato 9 per aggiunta di zolfo:

Gr. 2,0826 diedero gr. 0,2414 di idrog. solforato e gr. 1,8480 di zolfo.

H_2S — 11,59 ; S — 88,73 %. Composizione empirica $H_2S_{9,4}$.

Preparato 11. Da persolfuro preparato col metodo di Rebs lasciato a sè per due settimane. Aveva depositato molto zolfo:

Gr. 3,3472 diedero gr. 0,2710 di idrog. solforato e gr. 3,0786 di zolfo.

H_2S — 8,28 ; S — 91,97 %. Composizione empirica $H_2S_{12,8}$.

Preparato 12. Ottenuto come sopra.

Gr. 1,6586 diedero gr. 0,1076 di idrog. solforato e gr. 1,5548 di zolfo.

H_2S — 6,49 ; S — 93,74 %. Composizione empirica $H_2S_{16,4}$.

Questo è, a quanto risulta, il persolfuro più ricco in zolfo preparato finora. Ramsay e Sabatier (loc. cit.) erano arrivati fino a H_2S_{10}.

Come risulta dalle esperienze ora riportate, noi possiamo confermare l'osservazione di Rebs che la quantità di zolfo aggiunta al solfuro alcalino, ossia la composizione del polisolfuro alcalino da cui si parte, non ha influenza sulla composizione del persolfuro d'idrogeno che si ottiene. Noi anzi non abbiamo mai potuto ottenere persolfuri così poveri in zolfo come quelli avuti da Rebs, nè di composizione così costante, non avendo mai potuto scendere al disotto di $H_2S_{5,5}$.

Quanto alla massima parte delle proprietà fisiche e chimiche possiamo confermare i dati degli autori precedenti. I persolfuri di idrogeno sono liquidi limpidi, pesanti, più o meno colorati in giallo-chiaro, solubili in molti solventi organici anidri (benzolo, toluolo, cloroformio, solfuro di carbonio, ecc.).

Noi abbiamo tentato di averli allo stato solido cristallino per vedere se era possibile avere per questa via composti di composizione ben definita. Sottoponemmo a questo scopo persolfuri di diversa composizione sia puri, sia in soluzione concentrata nel toluolo a raffreddamento intenso mediante miscuglio di anidride carbonica solida ed acetone (— 82°), ma senza risultato. Dai liquidi puri non ottenemmo che masse assai viscose, ma sempre plastiche ed amorfe ed anche dopo molto tempo non si aveva nessuna traccia di formazione di cristalli.

Fallito questo metodo di purificazione tentammo di ricorrere alla distillazione nel vuoto già usata da Sabatier (loc. cit.). Dobbiamo però dire che anche operando con persolfuro perfettamente disseccato, con ogni cura, e quantunque noi operassimo a pressioni da 2 a 3 mm., molto più basse cioè di quelle usate da Sabatier, noi non siamo riusciti ad avere una distillazione. Appena si fa il vuoto il liquido comincia subito a perdere abbondantemente idrogeno solforato e questa perdita continua sempre con forti sussulti senza che si abbia una vera e propria distillazione. I nostri risultati concordano in ciò con quelli di Ramsay (loc. cit.). Nel palloncino rimangono liquidi saturi di zolfo ed assai solforati, come i due seguenti:

Preparato 13:

Gr. 2,2652 diedero gr. 0,2942 di idrog. solforato e gr. 2,3744 di zolfo.

H_2S — 11,04; S — 89,07 %. Composizione empirica $H_2S_{9,96}$.

Preparato 14:

Gr. 2,2477 diedero gr. 0,1856 di idrog. solforato e gr. 2,0630 di zolfo.

H_2S — 8,26; S — 91,78 %. Composizione empirica $H_2S_{12,98}$.

2. *Comportamento rispetto all'idrogeno solforato.*

Noi abbiamo voluto vedere se per assorbimento di idrogeno solforato si potessero avere preparati più poveri in zolfo.

Preparato 15. A tale scopo abbiamo tenuto un persolfuro della composizione $H_2 S_{6,4}$ (preparato 6) per due ore a 0° in corrente di idrogeno solforato secco, facendo in modo che la corrente di gas lambisse la superficie del liquido. Non solo non siamo riusciti nel nostro intento, ma la corrente di gas ha favorito la eliminazione di idrogeno solforato dal liquido, ottenendosi un preparato ricchissimo in zolfo. L'analisi diede infatti i seguenti risultati:

Gr. 1,3568 diedero gr. 0,1390 di idrog. solforato e gr. 1,2202 di zolfo.

H_2S — 10,24 : S — 89,93 %. Composizione empirica $H_2S_{10,2}$.

Pensammo allora di mescolare il persolfuro coll'idrogeno solforato liquido. A tale scopo, in un tubo a pareti robuste contenente persolfuro liquido, raffreddato mediante anidride carbonica e acetone, facemmo condensare idrogeno solforato. Osservammo tosto che il persolfuro non si scioglieva sensibilmente. Siccome tal fatto poteva attribuirsi alla grande viscositá che il persolfuro presenta a temperatura così bassa, chiudemmo il tubo alla lampada e lo portammo alla temperatura ambiente ([1]). Con nostra sorpresa osservammo che nonostante ripetuta agitazione si avevano sempre due strati ben distinti. Ripetemmo più volte l'operazione sempre con lo stesso risultato.

È dunque stabilito che l'idrogeno solforato liquido e il persolfuro d'idrogeno non sono miscibili. Il fatto è assai strano ed è, crediamo noi, il primo caso di due composti così strettamente analoghi che non si mescolino in tutti i rapporti.

Volemmo sperimentare se si abbia almeno una solubilitá limitata. Dopo di aver raffreddato nuovamente a — 80° uno dei tubi, lo aprimmo e decantato lo strato superiore lasciammo lentamente evaporare l'idrogeno solforato. 8 centimetri cubici di liquido lasciarono un residuo di grammi 0,55 di persolfuro, che analizzato approssimativamente diede numeri corrispondenti alla formula H_2S_5.

3. *Determinazione dei pesi molecolari.*

Poichè è evidente che i preparati sopra ottenuti sono costituiti in genere da soluzioni di zolfo in eccesso in persolfuri di

([1]) Si era in estate e questa temperatura poteva variare dai 25 ai 30 gradi.

composizione ancora ignota, restava ancora a risolvere la parte sostanziale del problema che ci eravamo posti, e cioè quali di questi persolfuri esistano come individui chimici ben definiti. Non essendo riusciti a separare tali composti nè per cristallizzazione nè per distillazione, non restava che ricorrere al metodo crioscopico per determinare quali molecole rimangano non scisse in soluzione.

Ecco come il metodo crioscopico può condurre a tale risultato: Si usi un solvente in cui lo zolfo si sciolga dando esattamente molecole S_8 e vi si sciolga un persolfuro di composizione empirica H_2S_x. Questo si scinderà in generale nella vera molecola del persolfuro, sia H_2S_y, più $(x - y)$ S che resterà in soluzione allo stato di zolfo ottoatomico. Si avrà così per l'abbassamento di congelamento un coefficiente $i = 1 + \frac{x - y}{8}$. Sarà dunque facile calcolare quale peso molecolare apparente dovrebbe aversi se in soluzione esistessero le molecole H_2S_5, H_2S_6 od H_2S_7 o un miscuglio di queste. Resterà solo ad esaminare se la sensibilità del metodo sia sufficiente per decidere fra le varie formole.

Come solvente fu usato il bromoformio, che si presta benissimo sotto ogni rapporto. Esso scioglie infatti bene sia il persolfuro, sia lo zolfo, gela a temperatura assai comoda (+ 8°), dà soprafusioni piccole, è facile ad aversi puro ed anidro ed ha una costante di abbassamento assai alta (K = 144), come fu determinato da Ampola e Manuelli [1], cosicchè permette determinazioni assai esatte.

Determinammo prima in esso la grandezza molecolare dello zolfo e trovammo che si hanno con sufficiente esattezza numeri corrispondenti alla formola S_8.

Concentraz.	Abbass. temp.	P. mol. (S_8 = 256)
2,230	1°,30	247
5,305	3°,10	246
0,736	0°,43	246
1,650	0°,94	254

[1] Gazz. chim. ital., *25*, II, 76 (1896).

Eseguimmo quindi accurate esperienze colla maggior parte dei preparati sopra descritti.

Preparato	Peso del solvente	Peso della sostanza	Concentrazione	Abbassamento °	Peso molecolare
4	gr. 35,372	gr. 0,8106	2,28	1,78	184
9	» 30,3924	» 0,5686	1,871	1,37	197
7	» 37,1532	» 0,6442	1,734	1,32	192
		1,2626	3,398	2,49	
5	» 34,6598	» 0,5378	1,553	1,15	194
1	» 39,6178	» 1,0744	2,710	1,84	212
8	» 32,2310	» 1,1922	3,69	2,50	207
	28,5910	0,5870	2,05	2,46	
10	» 34,0684	» 0,5434	1,595	1,00	230
13	» 29,6802	» 1,0362	3,491	2,11	238
2	» 27,0230	» 0,4424	1,63	1,05	223
11	» 27,8200	» 0,7694	2,76	1,60	245
14	» 31,4254	» 0,9870	3,14	1,82	248
12	» 34,6952	» 0,6603	1,90	0,94	276
	35,3394	0,6956	1,96	1,05	
	31,2960	0,4972	1,55	0,85	
	35,6970	0,2961	0,829	0,42	

Nella tabella seguente sono riassunti i risultati suesposti, confrontati colla composizione empirica e coi valori calcolati per le varie molecole possibili:

Preparato	Composiz. empirica	Peso mol. trovato	Peso molecolare calcolato per $H_2S_5+S_x$	per $H_2S_6+S_y$	per $H_2S_7+S_z$	*Osservazioni*
4	$H_2S_{5,5}$	184	168	—	—	per $H_2S_5+H_2S_6$; calc. 178
9	$H_2S_{5,8}$	197	168	—	—	per $H_2S_5+4H_2S_6$ » 188
7	$H_2S_{6,04}$	192	172	194,4	—	—
5	$H_2S_{6,6}$	194	178	198	—	—
1	$H_2S_{6,8}$	212	178	199	—	per $H_2S_6+4H_2S_7$ » 213
8	$H_2S_{6,8}$	207	179	200	—	» » » »
10	$H_2S_{9,4}$	230	196	213	233	—
13	$H_2S_{9,6}$	238	197	213	234	—
2	$H_2S_{9,7}$	223	197	214	233	—
11	$H_2S_{12,8}$	245	209	223	239	—
14	$H_2S_{12,8}$	248	209	223	229	—
12	$H_2S_{16,4}$	276	218	229	243	per $H_2S_9+S_{7,4}$; calc. 274. Soluzione leggermente torbida

Come si vede, le nostre esperienze conducono alla conclusione che in soluzione possono esistere, secondo la composizione del liquido da cui si parte, differenti molecole e così H_2S_5, H_2S_6 ed H_2S_7. Nei persolfuri più ricchi in zolfo sembra anzi che si possa avere la molecola H_2S_9 (prep. 12); diamo questo risultato con qualche riserva perchè la soluzione relativa si era, per quanto leggermente, intorbidata, mentre tutte le altre erano rimaste perfettamente limpide.

Naturalmente non sarebbe possibile in base a queste esperienze dedurre se ad es., si abbiano molecole H_2S_6 o miscele in proporzioni uguali di H_2S_5 ed H_2S_7. Siccome però le esperienze succitate di molti autori e sopratutto quelle di Biltz dimostrano in modo sicuro che esistono effettivamente tutti i varii polisolfuri corrispondenti ai varii persolfuri d'idrogeno, così è più naturale ammettere l'esistenza come molecole intere dei varii termini succitati. Certo è ad ogni modo che si può escludere che avvengano scissioni in persolfuri inferiori ad H_2S_5.

Rimane a vedere, come si disse sopra, se il metodo sia abbastanza sensibile, ossia se la scelta fra le diverse formole dipenda da differenze nei punti di congelamento che non cadono nei limiti degli errori d'osservazione.

Diamo qui sotto un esempio per dimostrare che questo pericolo è assolutamente escluso:

Abbassamento crioscopico calcolato per			Abbassamento osservato
$H_2S_7 + S_x$	$H_2S_6 + S_y$	$H_2S_5 + S_z$	
2°,15	2°,36	2°,55	2°,11

Si vede che le differenze fra gli abbassamenti richiesti dalle varie formole sono rispettivamente di 2 e rispettivamente di 4 decimi di grado, errori che sono assolutamente esclusi, poichè con un solvente come il bromoformio tali errori non possono superare i 2 o 3 centesimi di grado.

4. *Polisolfuri di basi organiche.*

Accenneremo brevemente ad alcune esperienze fatte su questo argomento. Abbiamo anzitutto preparato per altra via il persolfuro di stricnina di Hofman (v. sopra), e cioè mescolando soluzioni benzoliche di persolfuro d'idrogeno di composizione H_2S_6 con soluzione alcoolica di stricnina. Abbiamo ottenuto i cristalli giallo-aranciati aventi le stesse proprietà indicate da Hofmann. Analizzati ottenemmo pure risultati corrispondenti alla formula $(C_{21}H_{22}O_2N_2)_2H_2S_6$.

Verificammo che in opportune condizioni, e sopratutto raffreddando bene, altre basi organiche danno composti analoghi. Così isolammo allo stato di sufficiente purezza ed analizzammo il persolfuro di benzilammina che ha pure la composizione $(C_7H_7N)_2H_2S_6$. Torneremo in breve su questo argomento.

Osservammo pure che facendo condensare ammoniaca liquida sul persolfuro d'idrogeno si hanno dei bei cristalli rosso-aranciati di persolfuro ammonico, cristalli che ci riserviamo di studiare ulteriormente.

Diremo infine che abbiamo in corso ricerche sulla costituzione dei persolfuri alcalini, nelle quali applichiamo il metodo già usato con tanto successo da Stromholm ([1]) ed Abegg e Hamburger ([2])

([1]) Jour. prakt. Chem, *66*, 423, 517 (1902); *67*, 345 (1903).
([2]) Zeitschr. Anorg. Chem., *50*, 4 3 (1906).

nello studio dei polijoduri e cioè la determinazione del rapporto secondo cui si ripartisce lo zolfo fra le soluzioni acquose o metil-alcooliche sature dei polisolfuri stessi ed il solfuro di carbonio.

Padova, Istituto di chimica generale della R. Università.

Seleniati di cerio.

Nota di MASANIELLO CINGOLANI.

Il seleniato ceroso venne descritto da Jolin (1) come sale con 6, con 9 e con 12 molecole di acqua; seleniati cerici non si conoscono.

Jolin descrive il seleniato di cerio della formola $Ce_2(SeO_4)_3.6H_2O$ come sale cristallizzato in prismi, ne dà l'analisi completa, senza però dire in qual modo egli l'ha ottenuto. Il seleniato della formola $Ce_2(SeO_4)_3.9H_2O$, pure cristallizzato, egli ottenne evaporando a b. m. una soluzione di acetato di cerio insieme con un eccesso di acido selenico o evaporando a freddo una soluzione leggermente acida, e di questo sale ha determinato le percentuali di Ce e di Se. Il terzo seleniato poi della formola $Ce_2(SeO_4)_3.12H_2O$, secondo il Jolin, cristallizza da una soluzione neutra per evaporazione su acido solforico, e di questo ultimo sale egli ha determinato solo la percentuale di Ce.

Non ho creduto privo d'interesse riprendere lo studio del seleniato di cerio e dei suoi varî stati d'idratazione, vista l'importanza che questo genere di studî ha assunto.

Io ho ottenuto, variando le condizioni di preparazione, seleniato ceroso in diversi stati d'idratazione e cioè: seleniato ceroso tetraidrato $Ce_2(SeO_4)_3.4H_2O$, pentaidrato $Ce_2(SeO_4)_3.5H_2O$, setteidrato $Ce_2(SeO_4)_3.7H_2O$, ottoidrato $Ce_2(SeO_4)_3.8H_2O$, decaidrato $Ce_2(SeO_4)_3.10H_2O$, endecaidrato $Ce_2(SeO_4)_3.11H_2O$, dodecaidrato $Ce_2(SeO_4)_3.12H_2O$. Questi diversi sali si separano mantenendo a temperature varie la soluzione satura a freddo.

Questi idrati di seleniato ceroso presentano analogia con i corrispondenti idrati di solfato ceroso descritti da W. Muthmann

(1) Bull. Soc. chim., *21*, 536 (1874).

e H. Röling [1], da Marignac [2], da Wyrouboff [3], da Kraus [4], da Hermann [5], da Jolin [6], e da altri, e in modo più completo da Koppel [7], il quale ha stabilito l'esistenza del solfato ceroso anidro, $Ce_2(SO_4)_3$, e con 12, con 9, con 8, con 6, con 5, con 4 molecole di acqua, determinandone le curve di solubilità alle diverse temperature e studiandone le condizioni di stabilità.

Come i varî idrati di solfato ceroso, così i varî idrati di seleniato ceroso presentano una grande instabilità; facilmente alla temperatura ordinaria perdono acqua se tenuti in ambiente secco, e il seleniato anidro ne assorbe quando venga tenuto in ambiente umido.

Gli idrati contenenti un numero maggiore di molecole di acqua si ottengono a temperature più basse; essi poi riscaldati a 100° perdono acqua e si trasformano nel sale tetraidrato, che si ottiene al di sopra di 95°, e che a 100° è stabile; riscaldati a 180° si trasformano nel sale anidro.

Anche per la solubilità, il comportamento è analogo a quello degli idrati di solfato ceroso, poichè la solubilità di essi è massima a temperatura bassa e va sempre diminuendo quanto più si innalza la temperatura, raggiunge il minimo di solubilità a 95°, mentre da 95° a 100° la solubilità aumenta leggermente.

Seleniato di cerio anidro $Ce_2(SeO_4)_3$.

Si ottiene riscaldando a 180° i diversi idrati per 6-8 ore; si presenta sotto l'aspetto di polvere finissima, bianca, amorfa, che riscaldata a 200° comincia a l arrossare leggermente e a 230°-250° si decompone sviluppando vapori acidi e assumendo un colorito giallo rossastro. Il sale anidro lasciato in ambiente umido alla temperatura ordinaria va assorbendo lentamente acqua sino a trasformarsi nel dodecaidrato, che è il sale più idratato che ho ottenuto. La seguente tabella indica il decorso dell'aumento di peso del sale anidro tenuto in ambiente umido a temperatura ordinaria.

(1) Z. Anorg. chem., *16*, 450-462 (1898).
(2) Mém. Soc phys., Genève, *14* (1855) 201.
(3) Bull. Soc. chim. (3) *25* (1901) 121.
(4) Z. Kryst., *34*, Hefte, 4.
(5) Journ. prakt. chem., *30* (1) 184 e 92, 126.
(6) Bull. Soc. chim., *20*, 539 (1874).
(7) Z. Anorg. chem., *41* (1904) 377.

Gr. 1,6252 di $Ce_2(SeO_4)_3$ tenuto nelle suddette condizioni ha aumentato di peso nei tempi sottoindicati delle seguenti quantità:

Tempi (ore)	Aumenti di peso
18	0,1238
44	0,1881
51	0,2337
114	0,3061
169	0,3817
192	0,4219
212	0,4638
239	0,4797
269	0,4924
308	0,4932
334	0,4938

L'aumento di peso di gr. 0,0412 corrisponde ad una molecola di acqua, quello di gr. 0,1648 a 4 molecole, quello di gr. 0,2884 a 7 molecole e quello di gr. 0,4944 a 12 molecole.

Quindi l'assorbimento delle prime 4 molecole di acqua avviene assai presto e procede celermente sino a 7 molecole e poi prosegue sempre più lentamente.

Seleniato di cerio tetraidrato $Ce_2(SeO_4)_3.4H_2O$.

Ho ottenuto il seleniato ceroso tetraidrato aggiungendo ad una soluzione di nitrato di cerio un eccesso di soluzione concentrata di acido selenico: per ogni molecola di nitrato di cerio ho aggiunto la quantità corrispondente a due molecole di acido selenico. Gr. 14,1 di nitrato di cerio (contenente il 41,23 $^0/_0$ di CeO_2) ho sciolti in 50 cc. di acqua: alla soluzione filtrata ho aggiunto cc. 20 di una soluzione di acido selenico che conteneva gr. 49,11 di H_2SeO_4 in 100 cc. A freddo, anche dopo alcune ore, non si separa nulla; riscaldando a b. m. bollente cominciano dopo poco tempo a depositarsi dalla soluzione calda dei bei cristalli splendenti, prismatici, che si riuniscono a ciuffi; tali cristalli, quando si lasci raffreddare il liquido, tendono a sciogliersi nuovamente, li ho quindi raccolti filtrando la soluzione a caldo e lavando con acqua calda. Così ottenuti e lavati, fatti asciugare su carta alla temperatura ordinaria, i cristalli si presentano sotto forma di prismi splen-

denti, appartenenti al sistema trimetrico. Essi non contengono acido nitrico; la reazione con la difenilammina in soluzione solforica risulta completamente negativa.

Il sale è solubilissimo nell'acqua fredda, poco solubile nell'acqua calda; è quasi insolubile nell'alcool. Il seleniato di cerio tetraidrato riscaldato a 100° non perde più del 0,2 % di acqua; invece riscaldato a 170°-180° perde tutta l'acqua che contiene e diviene completamente anidro; a 250° comincia a decomporsi, sviluppando prodotti a reazione acida ed assumendo un colorito rossastro; calcinato fortemente a fiamma diretta si trasforma in ossido cerico (CeO_2).

Si ottiene pure il sale tetraidrato riscaldando a 100° per 24 ore gli altri sali maggiormente idratati, che in seguito descriverò.

Per l'analisi di questo e degli altri sali ho determinato l'acqua riscaldando prima a 100° e poi a 175°-180° sino a costanza di peso. Il cerio ho determinato come CeO_2 per calcinazione; l'acido selenico ho calcolato per differenza.

I seguenti risultati analitici si riferiscono a sale ottenuto in quattro preparazioni diverse.

I. Gr. 1,3768 di sale polverizzato hanno perduto di peso in 24 ore a 100° gr. 0,0017 e a 180° in 8 ore gr. 0,1245; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,6038 di CeO_2.

II. Gr. 1,1265 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0013 e a 180° gr. 0,1015; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,4942 di CeO_2.

III. Gr. 1,6553 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0006 e a 180° gr. 0,1516; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,7280 di CeO_2.

IV. Gr. 1,6587 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0007 e a 180° gr. 0,1496; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,7287 di CeO_2.

Per 100 parti:

	Trovato				Calcolato per
	I	II	III	IV	$Ce_2(SeO_4)_3.4H_2O$
Ce	35,69	35,70	35,80	35,75	35,83
H_2O	9,04	9,01	9,15	9,02	9,21
H_2O a 100°	0,12	0,11	0,03	0,04	

Quando si mantiene per qualche tempo a 95°-98° oppure si fa bollire una soluzione, sia di seleniato di cerio tetraidrato sia di uno qualunque degli altri idrati, si deposita sempre un sale cristallino in forma di piccoli prismi, che l'analisi dimostra esser pure seleniato di cerio tetraidrato.

Riporto i risultati di alcune analisi di sale ottenuto in diverse preparazioni.

I. Gr. 1,4508 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0028 e a 180° gr. 0,1360; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,6367 di CeO_2.

II. Gr. 0,7743 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0017 e a 180° gr. 0,0721; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,3402 di CeO_2.

III. Gr. 0,2846 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0007 e a 180° gr. 0,0270; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,1247 di CeO_2.

Per 100 parti:

	Trovato I	Trovato II	Trovato III	Calcolato per $Ce_2(SeO_4)_3.4H_2O$
Ce	35,71	35,75	35,66	35,83
H_2O	9,37	9,31	9,48	9,21
H_2O a 100°	0,19	0,21	0,24	

Il Dott. A. Rosati, al quale ho affidato lo studio cristallografico del seleniato di cerio tetraidrato, mi comunica i seguenti risultati:

« I cris alli di $Ce_2(SeO_4)_3.4H_2O$ sono piccoli, incolori, brillanti; hanno forma di prisma esagonale con una dimensione media di 3 mm. di altezza ed 1 mm. di diametro. Lo studio delle proprietà ottiche a luce parallela li fa ritenere trimetrici, avendosi estinzione retta tanto per le facce parallele alla direzione d'allungamento dei cristalli, quanto per il pinacoide basale. La combinazione è molto semplice:

{110} , {010} , {001} (V. fig. 1)

e talvolta soltanto: {110} , {001}

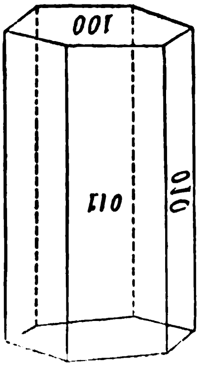


Fig. 1.

Le facce sono quasi sempre fortemente striate e corrose, e perciò male si prestano a misure goniometriche. Tuttavia fu misurato l'angolo $(110) \wedge (\bar{1}10)$, che risultò di 68°,42, come media di 22 misure e l'angolo $(110) \wedge (010) = 55°,54$, media di 9 misure. Dall'angolo del prisma verticale si ricava il rapporto:

$$a : b = 0{,}6834 : 1$$

Una sezione all'incirca parallela a (100), osservata al conoscopio, fa vedere una figura d'interferenza biassica con grande angolo degli assi ottici, il cui piano risulta parallelo a (010). Figure simili, ma più confuse si osservano anche in sezioni parallele a (001).

Nella speranza che ottenendo in seguito cristalli migliori possa completarne lo studio, aggiungerò che i cristalli del solfato analogo $Ce_2(SO_4)_3.4H_2O$ prodotto per disidratazione del $Ce_2(SO_4)_3.8H_2O$, come riferisce il Wyrouboff ([1]), si presentano in forma di aghi fortemente birifrangenti, con estinzione retta e grande angolo degli assi ottici ».

Seleniato di cerio pentaidrato $Ce_2(SeO_4)_3.5H_2O$.

Questo sale si ottiene svaporando su b. m. bollente soluzioni sature o soprassature e fortemente acide di seleniato tetraidrato. A caldo si depositano cristalli prismatici corti e sottilissimi, che si riuniscono a ciuffi, e che tendono a ridisciogliersi quando si raffreddi la soluzione. Li ho raccolti filtrando a caldo la soluzione,

([1]) Z. f. Krist. u. Min., 1902, Bd. XXXII, S. 189.

lavando con acqua calda e lasciandoli asciugare su carta a temperatura ordinaria. Il sale pentaidrato riscaldato a 100° sino a peso costante, perde una molecola di acqua, e a 180° dopo 6-8 ore diviene anidro e la perdita totale di peso corrisponde a 5 molecole di acqua.

I seguenti risultati analitici si riferiscono a sale ottenuto in varie preparazioni.

I. Gr. 1,6163 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0293 e a 180° gr. 0,1817; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,6968 di CeO_2.

II. Gr. 1,1523 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0232 e a 180° gr. 0,1308; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,4948 di CeO_2.

III. Gr. 1,2183 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0238 e a 180° gr. 0,1363: dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,5228 di CeO_2.

Per 100 parti:

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	$Ce_2(SeO_4)_3.5H_2O$
Ce	35,08	34,95	34,92	35,03
H_2O	11,24	11,35	11,19	11,26
H_2O a 100°	1,81	2,01	1,95	(2,25 per $1H_2O$)

Seleniato di cerio setteidrato $Ce_2(SeO_4)_3.7H_2O$.

Tenendo immerso nel termostato ad acqua, regolato a 80°,5, un tubo contenente 25 cc. di una soluzione di seleniato tetraidrato a circa il 40 %, rimescolata continuamente a mezzo di un agitatore meccanico, quando il liquido ha raggiunto la temperatura del bagno, cominciano a separarsi i cristallini di sale setteidrato, e la separazione procede con rapidità. Ho raccolto il precipitato rapidamente su filtro alla pompa d'aspirazione e lasciato asciugare su carta alla temperatura ordinaria. Lo stesso sale si ottiene operando a 91°.

Il seleniato di cerio setteidrato si presenta sotto forma di sottilissimi cristalli aghiformi amiantacei, riuniti ad ammassi; alla

temperatura di 100° dopo 24 ore subisce una perdita di peso corrispondente a 3 molecole di acqua; riscaldato a 180° diviene anidro dopo 8 ore e la perdita totale di peso corrisponde a 7 molecole di acqua.

I seguenti risultati analitici si riferiscono a sale ottenuto nelle due preparazioni.

I. Gr. 0,9236 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0577 e a 180° gr. 0,1406; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,3791 di CeO_2.

II. Gr. 0,6283 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0396 e a 180° gr. 0,0975; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,2571 di CeO_2.

III. Gr. 0,8793 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0546 e a 180° gr. 0,1329; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,3615 di CeO_2.

Per 100 parti:

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	$Ce_2(SeO_4)_3.7H_2O$
Ce	33,41	33,31	33,46	33,52
H_2O	15,22	15,51	15,11	15,08
H_2O a 100°	6,24	6,30	6,21	(6,46 per $3H_2O$)

Seleniato di cerio ottoidrato $Ce_2(SeO_4)_3.8H_2O$.

Questo sale si separa sotto forma di polvere cristallina da una soluzione concentrata preparata a freddo di seleniato tetraidrato, quando questa venga mantenuta a temperature tra 60°-78°. Da una soluzione del sale tetraidrato, concentrata al 40 % circa, mantenuta, nel modo descritto per il sale setteidrato, in termostato regolato a 60°, dopo poco tempo cominciano a separarsi dei cristallini di sale ottoidrato, e la separazione, dopo iniziatasi, procede con rapidità. Il sale depositatosi dopo 6-7 ore, raccolto rapidamente su filtro alla pompa d'aspirazione e fatto asciugare su carta alla temperatura ordinaria, si presenta in ammassi di aghi finissimi. Lo stesso sale ho ottenuto operando a 60°,8 e a 78°,2.

Il sale ottoidrato riscaldato a 100° sino a peso costante perde 4 molecole di acqua; riscaldato a 180° per 8 ore perde tutta l'acqua

che con.iene e la perdita totale di peso corrisponde a 8 molecole di acqua.

I seguenti dati analitici si riferiscono a sale ottenuto nelle tre preparazioni.

I. Gr. 1,0119 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0784 e a 180° gr. 0,1660; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,4083 di CeO_2.

II. Gr. 0,5029 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0398 e a 180° gr. 0,0826; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,2030 di CeO_2.

III. Gr. 1,1235 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0901 e a 180° gr. 0,1902; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,4507 di CeO_2.

Per 100 parti:

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	$Ce_2(SeO_4)_3.8H_2O$
Ce	32,83	32,85	32,65	32,82
H_2O	16,40	16,42	16,92	16,85
H_2O a 100°	7,74	7,91	8,02	(8,44 per $4H_2O$)

Seleniato di cerio decaidrato $Ce_2(SeO_4)_3.10H_2O$.

Da una soluzione concentrata preparata a freddo di seleniato di cerio tetraidrato, mantenuta a temperature tra 34° e 46°, si separa un sale cristallino, che è il seleniato ceroso decaidrato.

In una prima preparazione, operando nel modo già detto per il 7 e per l'8-idrato, la temperatura del termostato era di 34°,2; in un'altra di 45°, e in una terza preparazione la temperatura era di 45°,9. In tutte e tre le preparazioni il sale raccolto filtrando rapidamente la soluzione alla pompa d'aspirazione, fatto asciugare su carta a temperatura ordinaria, era costituito dall'idrato con 10 molecole di acqua. Esso si presenta sotto forma di mammelloncini, che visti al microscopio risultano costituiti da masse di aghi sottilissimi. Il sale riscaldato a 100° sino a costanza di peso perde acqua e la perdita di peso corrisponde in media a 6 molecole di acqua; a 180° dopo 8 ore diviene anidro e la perdita di peso corrisponde complessivamente a 10 molecole di acqua.

I seguenti dati analitici si riferiscono a sale ottenuto nelle diverse preparazioni.

I. Gr. 0,9633 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,1164 e a 180° gr. 0,1984; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,3718 di CeO_2.

II. Gr. 1,0104 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,1199 e a 180° gr. 0,2005; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,3899 di CeO_2.

III. Gr. 1,1091 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,1321 e a 180° gr. 0,2253; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,4294 di CeO_2.

Per 100 parti:

	Trovato I	Trovato II	Trovato III	Calcolato per $Ce_2(SeO_4)_3.10H_2O$
Ce	31,41	31,40	31,50	31,48
H_2O	20,59	19,84	20,31	20,24
H_2O a 100°	12,08	11,86	11,91	(12,14 per $6H_2O$)

Seleniato di cerio endecaidrato $Ce_2(SeO_4)_3.11H_2O$.

Questo sale si ottiene da soluzioni sature a freddo di seleniato ceroso tetraidrato rimaste a lungo a temperature tra 12° e 28°; quindi è l'idrato che sempre si deposita quando si lascino evaporare lentamente alla temperatura ordinaria le soluzioni concentrate di seleniato ceroso.

Da 25 cc. di soluzione di seleniato ceroso tetraidrato satura a 0° e mantenuta ad una temperatura di 12°,6, si separano dopo un'ora circa dei cristallini, la cui formazione va aumentando nello spazio di 5-6 ore; questi cristallini raccolti filtrando il liquido alla pompa d'aspirazione, fatti asciugare su carta a temperatura ordinaria, assumono la forma di mammelloncini, che visti al microscopio risultano costituiti da ammassi di aghi sottilissimi. Il sale così ottenuto ha la composizione di un seleniato ceroso endecaidrato.

Operando, con la stessa soluzione, alla temperatura di 26°,6, od anche di 28°,8, si ottiene il medesimo sale endecaidrato.

Ho ottenuto pure sale endecaidrato per lenta evaporazione, a temperatura ordinaria dopo parecchi giorni o più presto se l'evaporazione era fatta su acido solforico, sino a che cominciava a notarsi deposizione di sale, delle soluzioni concentrate dei varî idrati di seleniato ceroso con 4, con 5, con 7, con 8, con 10 ed anche

con 12 molecole di acqua; in questo caso il sale endecaidrato si separa sotto forma di globetti, che anche ad occhio nudo si vedono costituiti da cristalli sottilissimi aghiformi.

Il seleniato di cerio endecaidrato riscaldato a 100° sino a peso costante perde acqua e la perdita di peso corrisponde circa a 7 molecole di acqua: come gli altri sali già descritti, riscaldato a 180° diviene anidro e la perdita totale di peso corrisponde a 11 molecole di acqua.

I seguenti dati analitici si riferiscono a sale ottenuto in diverse preparazioni.

I. Gr. 0,5970 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,0785 e a 180° gr. 0,1295; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,2272 di CeO_2.

II. Gr. 1,1242 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,1532 e a 180° gr. 0,2446; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,4284 di CeO_2.

III. Gr. 0,8804 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,1189 e a 180° gr. 0,1914; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,3324 di CeO_2.

IV. Gr. 1,0132 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,1366 e a 180° gr. 0,2189; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,3838 di CeO_2.

Per 100 parti:

	Trovato				Calcolato per
	I	II	III	IV	$Ce_2(SeO_4)_3.11H_2O$
Ce	30,97	31,01	30,72	30,83	30,86
H_2O	21,69	21,76	21,74	21,60	21,82
H_2O a 100°	13,15	13,62	13,50	13,48	(13,88 per $7H_2O$)

Il seleniato ceroso endecaidrato si trasforma nel sale tetraidrato non solamente quando venga riscaldato per 24 ore a 100°, ma pure quando venga lasciato nel vuoto su acido solforico per qualche tempo, perdendo così pure 7 molecole di acqua; esso perde rapidamente 4 molecole di acqua, trasformandosi in sale setteidrato, mentre invece la perdita delle altre 3 molecole di acqua procede molto lentamente.

Gr. 1,2212 di $Ce_2(SeO_4)_3.11H_2O$ tenuto in essiccatore nel vuoto perdette nei tempi sotto indicati le seguenti quantità di acqua:

Tempi (ore)	Perdite di peso
2	0,0458
4	0,0745
18	0,0996
44	0,1066
68	0,1100
92	0,1146
114	0,1221
138	0,1279
169	0,1351
192	0,1401
212	0,1477
239	0,1497
267	0,1574
308	0,1666
334	0,1672

La perdita di peso di gr. 0,0242 corrisponde ad una molecola di acqua, quella di gr. 0,0968 a 4 molecole, quella di gr. 0,1694 a 7 molecole.

Se invece lo stesso sale vien lasciato su acido solforico alla pressione atmosferica, esso perde 4 molecole di acqua, ma mentre la perdita delle prime 3 molecole avviene rapidamente, quella della quarta molecola si effettua con lentezza: si arresta così alla formazione del sale con 7 molecole di acqua, sale che, come ho detto, anche nel vuoto perde molto lentamente le ultime tre molecole di acqua per trasformarsi nel tetraidrato.

Gr. 1,3474 di $Ce_2(SeO_4)_3.11H_2O$ tenuto in essiccatore alla pressione atmosferica perdette nei tempi sotto indicati le seguenti quantità di acqua:

Tempi (ore)	Perdite di peso
2	0,0049
4	0,0056
18	0,0222
51	0,0544
75	0,0730
92	0,0858
114	0,1016
138	0,1030
169	0,1047
192	0,1051
212	0,1059
239	0,1065

La perdita di peso di gr. 0,0267 corrisponde ad una molecola di acqua, quella di gr. 0,0801 a 3 molecole, quella di gr. 0,1068 a 4 molecole.

Seleniato di cerio dodecaidrato $Ce_2(SeO_4)_3.12H_2O$.

Ho tenuto la soluzione di sale tetraidrato, concentrata a temperatura ambiente (circa 15°), alla temperatura di 0° in bagno di ghiaccio fondente. Agitando continuamente il liquido a mezzo di un agitatore meccanico, ho aggiunto a piccole porzioni per volta seleniato tetraidrato in polvere, sino a che più non se ne scioglieva. Continuando ad agitare il liquido e mantenendo la temperatura a 0°, si forma una massa di cristalli minutissimi, che occupa tutto il volume del liquido. Cessando l'agitazione e mantenendo sempre la temperatura a 0°, nello spazio di 4-5 ore la massa dei cristalli si deposita sul fondo del recipiente. Li ho raccolti filtrando il liquido rapidamente alla pompa d'aspirazione e facendo asciugare il sale su carta a temperatura ordinaria; esso allora si presenta con l'aspetto di polvere cristallina, che vista al microscopio risulta costituita da aghi finissimi. Tale polvere cristallina ha la composizione di un seleniato ceroso dodecaidrato. Operando a 11°,6 ottenni un sale, la cui composizione lo fa ritenere pure un seleniato ceroso dodecaidrato.

Questo sale riscaldato per 24 ore a 100° perde circa 7 $^1/_2$ molecole di acqua, e a 180° dopo 8 ore diviene anidro e la perdita di peso complessiva corrisponde a 12 molecole di acqua.

I seguenti dati analitici si riferiscono a sale ottenuto in due preparazioni diverse.

I. Gr. 1,5193 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,2238 e a 180° gr. 0,3480; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,5627 di CeO_2.

II. Gr. 1,0682 di sale hanno perduto a 100° gr. 0,1580 e a 180° gr. 0,2466; dopo calcinazione è rimasto un residuo di gr. 0,3964 di CeO_2.

Per 100 parti:

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$Ce_2(SeO_4)_3.12H_2O$
Ce	30,14	30,20	30,26
H_2O	22,90	23,08	23,34
H_2O a 100°	14,73	14,79	(14,58 per 7 $^1/_2$ H_2O)

Determinazioni di solubilità.

Ho fatto la determinazione di solubilità con il sale tetraidrato e con il sale endecaidrato, operando a temperature diverse da 0° a 100°. Ho eseguito sempre la determinazione mantenendo l'acqua nel termostato regolato alla temperatura, alla quale volevo operare, ed aggiungendo il sale polverizzato mentre il liquido era tenuto in agitazione a mezzo di una pallina di Wite; di sale ne aggiungevo sempre un eccesso. Continuavo l'agitazione del liquido per circa 6 ore e dopo lo lasciavo in riposo alla stessa temperatura almeno 12 ore; quindi con una pipetta tarata aspiravo un volume di 5 o 10 cc. del liquido limpido, che per maggior garanzia filtravo attraverso un sottile filtro di tela legato alla punta della pipetta. Nella soluzione misurata ho fatto la determinazione dell'ossido di cerio (CeO_2) portando a secco e calcinando; dal peso di ossido ho calcolato come *seleniato ceroso anidro* il sale disciolto.

Il precipitato cristallino, sottostante al liquido limpido, non è più formato da sale tetraidrato od endecaidrato, ma bensì, a seconda della temperatura alla quale vien fatta la determinazione, esso è costituito da sale diversamente idratato, e cioè, operando sia con il sale tetraidrato che con l'endecaidrato, a 0° e a 11°,6 il precipitato cristallino è costituito da sale dodecaidrato, a 12°,6, a 26°, a 28°,8 da sale endecaidrato, a 34°,2, a 45°, a 45°,9 da sale decaidrato, a 60°, a 60°,8, a 78°,2 da sale ottoidrato, a 80°,5 e a 91° da sale setteidrato, e a 95°,4, a 98°, a 100° da sale tetraidrato.

Nella seguente tabella sono riportate le quantità di sale, riferite a *sale anidro,* che si sciolgono alle varie temperature.

Temperature	Quantità di sale, calcolato come *sale anidro* $Ce_2(SeO_4)_3$, che si sciolgono in 100 cc. di acqua	
	Determinazione eseguita con $Ce_2(SeO_4)_3 11H_2O$	Determinazione eseguita con $Ce_2(SeO_4)_3.4H_2O$
0°	—	gr. 39,55
11°,6	gr. 37	—
12°,6	—	» 36,9
26°,	» 33,84	—
28°,8	—	» 33,22
34°,2	» 33,15	—
45°	» 32,16	—
45°,9	—	» 31,89
60°	» 13,68	—
60°,8	—	» 13,12
78°,2	» 5,527	—
80°,5	—	» 4,56
91°	» 2,02	—
95°,4	» 1,536	—
98°	—	» 1,785
100°	—	» 2,513

Con questi dati ho tracciato l'annessa curva.

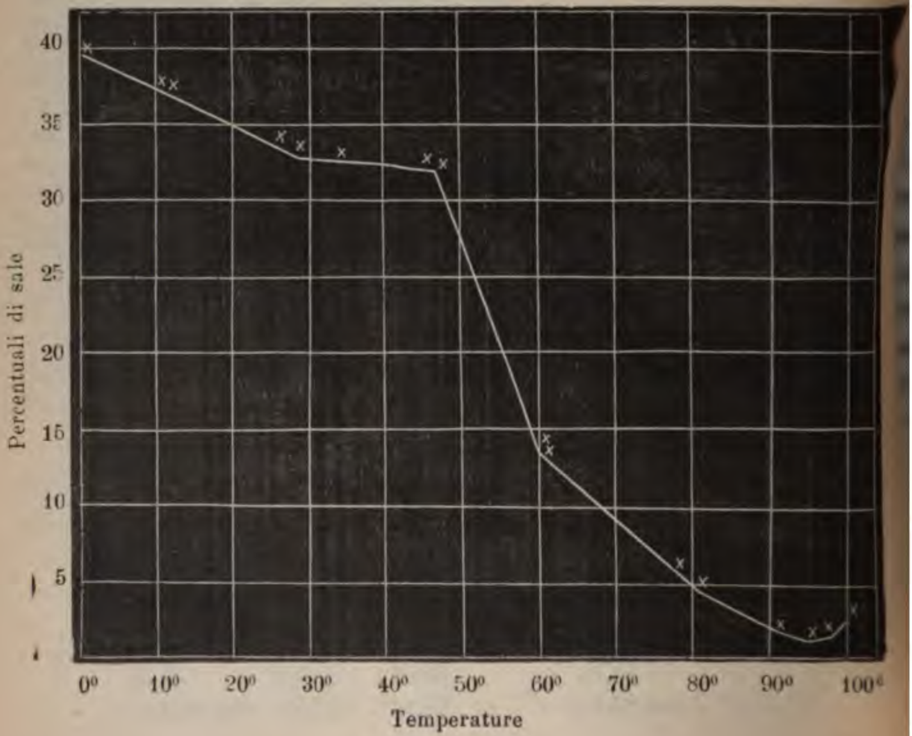


FIG. 2.

La curva, che rappresenta la solubilità riferita a *sale anidro*, subisce diverse variazioni di direzione, corrispondenti con tutta probabilità ai limiti di stabilità dei diversi idrati: ogni tratto di curva è determinato con due punti almeno.

Lo studio completo della solubilità dei diversi idrati e della loro stabilità è presentemente oggetto di altro lavoro.

Su di alcune sostanze volatili e non volatili che si formano nell'irrancidimento dei grassi.

Nota di ALBERTO SCALA.

(*Giunta il 26 dicembre 1907*).

Nell'ultima nota, da me pubblicata sullo stesso argomento (¹), conclusi che nei grassi che irrancidiscono si formano: *aldeide enantilica, acido formico, butirrico, acetico, enantilico* ed altri acidi solidi e solubili nell'acqua, che non potei identificare e che, per supposizione, credetti che fossero azelainico e sebacico.

Per lo scarso materiale d'esperienza allora a mia disposizione non solo non potei dare una dimostrazione rigorosa delle sostanze sopra nominate, ma non potei nemmeno constatare se altre aldeidi ed altri acidi, oltre quelli nominati, avessero origine nella predetta alterazione dei grassi e caddi anche in una inesattezza, di cui parlerò in seguito. Onde, da più anni avevo messo ad irrancidire una quantità rilevante di olio e di strutto, che solo ora ho creduto di esaminare, nella convinzione che in essi si fosse raggiunto il massimo grado di decomposizione e contemporaneamente si trovasse la massima quantità di prodotti, dalla decomposizione provenienti.

L'olio e lo strutto rancidi furono distillati, per porzioni, in corrente di vapor d'acqua e fu raccolto il distillato fino a reazione neutra o pressochè neutra, riunendo quello dell'olio a quello dello strutto, poichè erano da considerarsi identici i prodotti volatili dei due grassi rancidi. Il distillato, volta per volta, si metteva in un estrattore, si alcalizzava con barite, si dibatteva fortemente e si

(¹) Staz. agr. sperim. ital., 1897, vol. 30, p. 613.

lasciava per qualche tempo in riposo per dar modo a tutti gli acidi di salificarsi meglio possibile e di rendersi insolubili nell'etere, diversamente dalle sostanze neutre. Dopo ciò si estraeva il liquido due volte con etere, ottenendo così, da una parte, i sali di bario, sciolti o sospesi nell'acqua, degli acidi distillati, e dall'altra le sostanze neutre nell'etere, sole o miste ad altri acidi non salificabili, o poco, direttamente con barite.

La soluzione eterea si faceva evaporare spontaneamente, ottenendo come residuo, un olio di odore e sapore disgustosissimo di rancido, che fu raccolto e conservato in vasetto chiuso con turacciolo a smeriglio. La soluzione acquosa si trattava con acido carbonico in eccesso, per precipitare tutta la barite libera, poi si riscaldava lungamente in bagnomaria, per decomporre il bicarbonato che si era potuto formare, si filtrava per carta ed il filtrato si evaporava a blando calore, in bagnomaria. La materia solida, raccolta sul filtro, si spossava più volte con acqua distillata all'ebollizione, nel supposto che al carbonato di bario si trovasse commisto qualche sale poco solubile, che altrimenti sarebbe andato perduto. A ciò mi aveva indotto l'aspetto fioccoso di cotesta materia solida, dissimile da quello del carbonato di bario, ed il fatto che nella evaporazione del filtrato si separava alla superficie una sostanza bianca ed anche fioccosa. I liquidi provenienti dagli spossamenti si facevano evaporare insieme al filtrato primitivo.

Sali di bario solubili nell'acqua.

La soluzione acquosa dei sali di bario fu evaporata fino ad una concentrazione giudicata nè troppo debole nè troppo forte, per raggiungere una separazione dei sali predetti per cristallizzazione frazionata, senza tener conto della materia bianca fioccosa, che si separava alla superficie del liquido e che certo era uno dei sali meno solubili della mescolanza. Tutto il liquido fu messo in una capsula di cristallo spaziosa e questa sotto una grande campana, ove era dell'acido solforico concentrato, quale materia essiccante. Pochi giorni dipoi, il sale fioccoso, che visibilmente era aumentato, fu raccolto su di un filtro, lavato con acqua distillata e trattato, come si dirà in seguito per la purificazione.

Il filtrato fu nuovamente messo sotto campana con acido solforico, per concentrarlo ancora e provocare la cristallizzazione di altri sali.

Sale 1°. — Il sale raccolto era pochissimo solubile nell'acqua fredda, abbastanza nell'acqua bollente, molto solubile a caldo nell'alcool a 70 % da cui si separava in abbondanza, per raffreddamen o, in forma di laminette madreperlacee più o meno grandi, a seconda della concentrazione maggiore o minore. Ciò ha servito ottimamente per la completa depurazione di esso, alla quale, con tutto ciò, sono arrivato con difficoltà non piccola, perhè sali di acidi inferiori lo accompagnavano anche attraverso a molteplici cristallizzazioni. Ciò malgrado e poichè a mia disposizione avevo una quantità relativamente abbondante di questo sale, sono riuscito ad averlo puro così che la quantità di bario, dopo tre cristallizzazioni successive rimaneva costante. E questo metodo, che ho usato anche per i sali che saranno descritti in seguito, mi è sembrato il più sicuro per avere una presunzione fondata della purezza e della unicità. Solo dopo questa constatazione ho analizzato il sale, facendolo innanzi seccare a 100° fino a costanza di peso ed ho ottenuto il risultato seguente:

Punto di fusione del sale (annerisce senza fondere) a		270°
Quantità del sale secco	gr.	0,5650
Solfato di bario ottenuto	»	0,2930
Bario corrispondente . . . . . . , ...	»	0,1720
Bario trovato nel sale secco	%	30,51
Bario calcolato per pelargonato $(C^9H^{17}O^2)^2Ba$ . .	%	30,41

Dal sale residuo è stato separato l'acido pelargonico, mediante decomposizione con acido solforico, in sospensione acquosa, ed estrazione con etere purissimo. L'etere, per evaporazione spontanea, ha lasciato un olio incolore, pochissimo solubile nell'acqua, con un odore debolissimo, che ricorda lontanamente quello dell'acido butirrico, e che non solidifica o lascia solidificare parte alcuna per volgere di tempo.

Per la determinazione del peso molecolare di questo acido, che era in quantità piccola, ho operato come segue. Scioglievo in poco etere purissimo l'acido e passavo la soluzione in un tubo di Beckmann, pesato: facevo evaporare l'etere in bagnomaria, riscaldato con debole calore, e poi facevo tutto essiccare sotto campana con acido solforico per più giorni: ripesavo, e così, detraendo il peso del tubo vuoto, conoscevo la quantità esatta di acido preso per la determinazione. Aggiungevo una sufficiente quantità di benzolo

purissimo, ripesavo, detraevo il tubo più l'acido e conoscevo il peso del benzolo. Finalmente determinavo della soluzione il punto di congelamento con un termometro graduato in cinquantesimi. Ho ottenuto il risultato qui sotto riportato:

Quantità di acido	gr.	0,1540
» di benzolo	»	27,8757
» dell'acido per 100 di benzolo . . .	»	0,5524
Punto di congelamento del benzolo	+	5,400
» » della soluzione . . .	+	5,315
Abbassamento trovato		0,085
» calcolato per acido pelargonico		0,174
Peso molecolare trovato		324,9
Peso molecolare calcolato per $C^9H^{18}O^2$ . . .		158,1
Ovvero 324,9 : 2 = ...		162,4

Questo risultato conferma che il sale di bario analizzato non è altro che pelargonato e mostra altresì che la formola dell'acido pelargonico è doppia di quella comunemente nota. E ciò non può essere infirmato dalle differenze incontrate, poichè queste sono inevitabili coll'apparecchio di Beckmann e con termometri graduati in cinquantesimi, usando quantità piccole delle sostanze, di cui si vuol determinare il peso molecolare.

Sale 2°. — Dalla soluzione primitiva ha cristallizzato, a più riprese, dopo il pelargonato, un altro sale, e le diverse frazioni sono state riunite, sia perchè il sale si separava poco dopo raccolti i cristalli antecedenti, sia anche perchè le diverse cristallizzazioni avevano aspetto somigliante. Questo sale è stato depurato prima separandolo dai resti di pelargonato, per ripetuta soluzione a caldo in poco alcool al 70 % e cristallizzazione, poi dai sali più solubili per lavaggi rapidi e con pochissima acqua. Finalmente ho ottenuto un sale puro, bianco, cristallizzato in lamine piccolissime, osservato al microscopio, ma che apparentemente aveva l'aspetto di una polvere. Egli è abbastanza solubile nell'acqua fredda, solubilissimo nella calda e nell'alcool acquoso.

L'analisi del sale ha dato il seguente risultato:

Punto di fusione		236°-237°
Quantità del sale secco a 100°	gr.	1,2240
Solfato di bario ottenuto	»	0,7210
Bario corrispondente	»	0,4243
Bario trovato	%	34,66
Bario calcolato per enantilato $(C^7H^{13}O^2)^2Ba$.	%	34,72
Punto di fusione noto dell'enantilato di bario		237°

Non ho tenuto conto dell'acqua di cristallizzazione di questo sale e di nessuno, perchè in varie determinazioni ho avuto cifre capricciose e discordanti. E ciò, naturalmente, perchè l'enantilato sfiorisce all'aria e tanto più facilmente sotto campana con acido solforico. Oltracciò non mi era facile di ottenere cristallizzazioni belle, per la quantità limitata di sale e per la rapidità colla quale ero costretto a portare a secco le soluzioni di esso. Onde, ho eliminato questa determinazione, seccando il sale a 100° fino a costanza di peso, credendo con ciò di non avere arrecato danno alla esattezza delle deduzioni. Dal sale residuo è stato separato l'acido nel modo detto per il pelargonato ed è stato ottenuto un olio chiaro, poco solubile nell'acqua, di odore un po' più forte dell'acido pelargonico, ricordante però sempre l'acido butirrico. Dell'acido è stato determinato il peso molecolare, di cui il risultato riferisco qui sotto:

Quantità dell'acido	gr.	0,2103
» del benzolo	»	33,8852
» dell'acido in 100 di benzolo	»	0,6321
Punto di congelamento del benzolo	+	5,400
» » della soluzione . . .	+	5,280
Abbassamento trovato		0,12
» calcolato per l'ac. enantilico .		0,24
Peso molecolare trovato.		263,4
» » dell'ac. enantilico $C^7H^{14}O^2$.		130,14
Ovvero 263,4 : 2 = ...		131,7

Anche in questo caso mi pare che non si possa dubitare che il sale analizzato non sia enantilato di bario e che l'acido enantilico non abbia formola doppia di quella conosciuta, proprio come è stato trovato per l'acido pelargonico.

Sale 3°. — Dopo l'enantilato di bario, ha cristallizzato un sale, in quantità piuttosto abbondante, il quale, depurato per soluzione e per cristallizzazione frazionata dall'enantilato meno solubile e dagli altri sali più solubili, appariva una polvere bianca, amorfa, che analizzata ha dato il risultato seguente:

Quantità del sale secco	gr.	0,1068
Solfato di bario ottenuto	»	0,0670
Bario corrispondente	»	0,0398
Bario trovato	%	37,26
Bario calcolato per caproato $(C^6H^{11}O^2)^2Ba$ . .	%	37,37

Dal sale residuo è sta'o separato l'acido, il quale aveva l'aspetto di un olio chiaro, abbastanza fluido, poco solubile nell'acqua e con odore non molto penetrante, però più forte e diverso da quello dell'acido enantilico. Di questo acido, dopo essiccazione, è stato determinato il peso molecolare con i risultati seguenti:

Quantità dell'acido	gr.	0,2335
» del benzolo	»	25,8450
» dell'acido in 100 di benzolo. . . .	»	0,9034
Punto di congelamento del benzolo	+	5,400
» » della soluzione . . .	+	5,205
Abbassamento trovato . . . . . . , . . .		0,195
» calcolato per acido caproico .		0,389
Peso molecolare trovato.		231,64
» » noto dell'ac. caproico $C^6H^{12}O^2$		116,12
Ovvero 231,64 : 2 = ...		115,82

Dunque, il sale analizzato non è altro che caproato di bario e l'acido caproico ha anche una formula doppia di quella assegnàtagli.

Sale 4°. — Dopo il caproato è stato raccolto un sale, che si separava alla superficie del liquido nella forma di pellicole; sale che dall'odore forte e speciale appariva non essere altro che butirrato. Le pellicole sono state rimosse mano mano che si formavano; però non si potè arrivare all'esaurimento perchè nel frattempo cristallizzò un altro sale in aghi aggruppati in mammelloni. Allora, tanto le pellicole, quanto il misto di sali, portato a secco, furono trattati con alcool a 70 % nel quale il butirrato è abbastanza solubile. È stata ottenuta una soluzione ed un residuo salino; la prima è stata portata a secchezza e nuovamente il residuo ripreso con alcool a 70 % e ciò fu ripetuto fino a che si ottenne un sale completamente solubile in questo solvente. Finalmente la depurazione completa è stata ottenuta per soluzione frazionata. È stata ottenuta così una massa non cristallizzata, che aderiva fortemente alle pareti della capsula ove si evaporava la soluzione, igroscopica, di odore forte e penetrante, in ispecie sensibile allorchè la polvere si strofinava tra le dita, ove per di più l'odore aderiva tenacemente. Il sale puro ha dato all'analisi il risultato seguente:

Quantità del sale secco	gr.	0,2191
Solfato di bario ottenuto	»	0,1631
Bario corrispondente	»	0,0959
Bario trovato.	%	43,77
Bario calcolato per butirrato $(C^4H^7O^2)^2Ba$ . .	%	44,10

Dal sale residuo è stato separato l'acido, il quale, seccato sotto campana con acido solforico, appariva come liquido incolore, mobile, solubile nell'acqua, di odore sgradevole e caratteristico dell'acido butirrico. Di questo acido è stato determinato il peso molecolare, che è risultato come segue:

Quantità dell'acido	gr.	0,2334
» del benzolo	»	24,2237
» dell'acido in 100 di benzolo	»	0,9635
Punto di congelamento del benzolo	+	5,400
» » della soluzione . . .	+	5,130
Abbassamonto trovato		0,270
» calcolato per acido butirrico .		0,546
Peso molecolare trovato		178,4
» » noto dell'ac. butirrico $C^4H^8O^2$		88,08
Ovvero 178,4 : 2 = ...		89,2

Dunque, il sale separatosi in questa frazione non è che butirrato di bario e l'acido butirrico, come tutti quelli finora esaminati, ha una formula doppia di quella nota.

Sale 5°. — Il sale ottenuto dopo la separazione del butirrato è stato più volte estratto con alcool 70 °/₀ e più volte cristallizzato, per depurarlo completamente da ogni altro sale estraneo: ciò che è stato ottenuto con non piccola difficoltà. Il sale puro è una polvere cristallina, bianchissima, solubile nell'acqua, pochissimo solubile nell'alcool, inodora. All'analisi ha dato il risultato seguente:

Quantità del sale secco	gr.	0,2218
Solfato di bario ottenuto	»	0,2265
Bario corrispondente	»	0,1333
Bario trovato	°/₀	60,10
Bario calcolato per formiato $(H - COO)^2Ba$.	°/₀	60,42

Vale a dire che il sale esaminato non è altro che formiato di bario: e difatti la sua soluzione acquosa riscaldata in presenza di cloruro mercurico ha dato un abbondante precipitato di calomelano. Per la qual cosa ho creduto opportuno di determinare l'acido formico, sempre col fine di meglio accertare la entità e la purezza del sale. Mi sono servito, per questo scopo, del metodo proposto dallo scrivente [1], or fa molti anni, ed ho ottenuto il risultato che segue:

[1] Boll. Accad. Med. di Roma, 1889-90.

Quantità del sale secco	. . . .	gr.	0,4412
Cloruro mercuroso ottenuto	. . . .	»	0,9095
Cloruro mercuroso trovato	. . . .	°/₀	206,14
» » calcolato	. . . .	°/₀	207,37

Dunque, il sale esaminato è formiato di bario, scambiato nell'ultima mia pubblicazione, per acetato; perchè non ebbi la possibilità di depurare convenientemente il sale, possedendone piccola quantità, ed avendo perciò analizzato un misto di formiato e di butirrato. In ogni modo, fin d'allora aveva constatato qualitativamente l'acido formico tra gli acidi volatili contenuti nei grassi rancidi, ciò che attenua ancora l'inesattezza nella quale caddi involontariamente.

Si può concludere quindi che gli acidi, che dai grassi rancidi distillano con vapor d'acqua, sono:

Pelargonico
Enantilico
Caproico
Butirrico
Formico.

E si può concludere anche che tutti provengano dall'irrancidimento o più specialmente dal disfacimento della molecola dell'oleina o dell'acido oleico, per azione dell'ossigeno dell'aria e col favore della luce perchè questi acidi, che io sappia, non sono stati fino ad ora trovati, salvo forse il caproico, nell'olio e nello strutto freschi. L'acido formico però, molto probabilmente, non proviene dal disfacimento dell'acido oleico; sibbene dalla ossidazione lenta della glicerina, la quale può dare acido formico direttamente o passando per l'aldeide.

Sostanze volatili neutre ed acidi
che si salificano difficilmente con barite in soluzione acquosa.

Già è stato detto in principio di questa nota che, dal liquido distillato direttamente dall'olio e dallo strutto rancido, reso fortemente alcalino con barite, avevo ottenuto, per estrazione con etere, un olio insolubile nell'acqua e di odore e sapore acutissimi di rancido. Quest'olio, conservato in un vasotto chiuso a smeriglio, dopo un certo tempo, ha lasciato cristallizzare una sostanza bianca, che, probabilmente non era altro che uno o più acidi superiori.

Questa mescolanza, resa omogenea per debole riscaldamento, è stata nuovamente distillata con vapor d'acqua; per cui è stato ottenuto un liquido che passava con grande facilità ed un altro che rimaneva nel distillatore, o che, per lo meno, passava con molto minore celerità. Quando ho potuto capire che la separazione delle due porzioni fosse avvenuta nel miglior modo, ho smesso di distillare ed ho raccolto l'una e l'altra per estrazione con etere purissimo. Dall'evaporazione spontanea di questo ho ottenuto un liquido mobile ed una materia solida, apparentemente cristallizzata.

Per conoscere se il liquido fosse una materia unica od un misto, l'ho distillato, servendomi di un palloncino piccolissimo con tubolatura laterale, per congiungerlo con un piccolo refrigerante ad acqua corrente, e con un'apertura superiore, per adattarvi un termometro. Il liquido cominciò a bollire e contemporaneamente ad ingiallire a 133° ed incominciò anche a distillare un liquido chiaro, che fu raccolto, sempre elevandosi la temperatura, fino a 170°. Da 170° a 240° fu raccolta un'altra porzione ed a questo punto fu arrestata la distillazione, poichè il liquido era divenuto fortemente giallo, per certa decomposizione. Così aveva potuto convincermi che il liquido esaminato non era una sostanza unica, ma un misto di varie sostanze con punto di ebollizione diverso e per alcune molto elevato.

Perciò lo studio è stato portato nelle tre porzioni ottenute, cioè:

1ª	porzione	bollente	tra 133° e 170°
2ª	»	»	tra 170° e 240°
3ª	»	»	sopra 240°

Prima porzione bollente tra 133° e 170°.

Il liquido scolorato, mobilissimo ed in quantità piuttosto piccola, ha odore etereo non disgustoso, che però ricorda da lontano quello di rancido; non è solubile nell'acqua e riduce fortemente il nitrato d'argento ammoniacale, dando lo specchio metallico. Col reattivo di Nessler dà un precipitato giallo, che, per aggiunta di cianuro di potassio, diviene grigio, separandosi mercurio metallico.

Questo liquido, sospeso nell'acqua, resa alcalina con potassa, è stato ossidato con permanganato di potassio fino a che le ultime porzioni di questo si fossero decomposte con una certa lentezza e finchè alla superficie del liquido si vedessero gocciole oleose o

veli iridescenti. Allora si filtrava ed il liquido si raccoglieva in un agitatore cilindrico, ove, dopo averlo acidificato, con acido solforico, si estraeva con etere. Questo evaporato spontaneamente ha lasciato come residuo un olio, che non si rapprendeva in massa solida o cristallizzata nemmeno dopo molti giorni, era poco solubile nell'acqua e dava reazione acida nettissima alle carte di tornasole. Questo liquido è stato trattato con soluzione di barite fino ad alcalinità decisa e, dopo un po' di riposo, è stato trattato con acido carbonico a rifiuto, per eliminare l'eccesso di barite. È stato riscaldato poi lungamente in bagnomaria affine di decomporre il carbonato acido di bario e di far passare in soluzione qualche sale poco solubile eventualmente presente, avendo cura di filtrare il liquido pressochè bollente.

Il filtrato è stato evaporato a secco in bagnomaria a 50°; il residuo è stato sciolto a caldo in poco alcool a 70 % e, dopo raffreddamento, si è separato un sale in lamine sottili, con splendore madreperlaceo, identiche a quelle del pelargonato di bario, di cui è stato già scritto, che è stato raccolto per filtrazione. Il filtrato è stato nuovamente evaporato a secco, il residuo sciolto a caldo con poco alcool 70 % e lasciato nuovamente cristallizzare, come sopra e così per più volte fino ad esser sicuro di aver separato, nel miglior modo, il misto di sali in due parti nettamente distinte. Difatti, la porzione che si separava dall'alcool era pochissimo solubile nell'acqua, la porzione, che invece rimaneva nell'alcool, era abbastanza solubile; la prima per quantità, era molto inferiore alla seconda.

Il sale poco solubile è stato più volte depurato per soluzione e per cristallizzazione e quando è apparso puro, secondo il modo di cui ho scritto in principio di questa nota, ne ho fatta l'analisi che qui sotto riferisco:

Punto di fusione del sale (annerisce senza fondere) a		270°
Quantità del sale secco a 100°	gr.	0,2740
Solfato di bario ottenuto	»	0,1420
Bario corrispondente	»	0,0834
Bario trovato.	%	30,43
Bario calcolato per pelargonato $(C^9H^{17}O^2)^2Ba$.	%	30,41

La piccola quantità del sale non ha permesso di determinare il peso molecolare dell'acido in esso contenuto; però tutto con-

corre ad assicurare che egli non fosse altro che pelargonato, sia per i caratteri esteriori, sia per le proprietà fisiche, sia anche perchè il sale doveva essere ritenuto unico, avendo dato in tre cristallizzazioni successive sempre la stessa percentuale di bario o presso a poco.

Nella seconda porzione ho determinato il bario col fine di orientarmi, prima di sottoporla alla depurazione, ed ho ottenuto:

Bario	°/₀	36,79

Ciò che mi ha fatto sospettare che o fosse del caproato (bario 37,37 °/₀) od un misto di sali con acidi di cui alcuni con peso molecolare basso, altri elevato. Ho dovuto escludere il caproato e confermarmi nell'idea della mescolanza, perchè il sale strofinato tra le dita vi lasciava un odore forte e tenace, proprio del butirrato e trattato con acido solforico e riscaldato leggermente lasciava sfuggire un marcatissimo odore di acido butirrico.

Ho supposto quindi che il sale non fosse altro che un misto di enantilato e di butirrato di bario; per la qual cosa ho tentato la separazione, per soluzione frazionata, poichè il butirrato è molto più solubile dell'enantilato. Ed in realtà ho ottenuto due porzioni, di cui una meno solubile costituiva di un sale cristallino bianco, che dopo depurazione conveniente, è stato analizzato, ed ha dato i risultati seguenti:

Punto di fusione		237°-238°
Punto di fusione dell'enantilato di bario . .		237°
Quantità del sale secco a 100°	gr.	0,3450
Solfato di bario ottenuto	»	0,2020
Bario corrispondente	»	0,1193
Bario trovato	°/₀	34,57
Bario calcolato per enantilato $(C^7H^{13}O^2)^2Ba$.	°/₀	34,68

L'altra porzione più solubile non si è potuto molto depurare, per la piccola quantità, e si è conservata un misto di enantilato e di butirrato o di caproato e butirrato:

Quantità del sale secco a 100°	gr.	0,0382
Solfato di bario ottenuto	»	0,0246
Bario corrispondente . . . . , . .	»	0,0145
Bario trovato	°/₀	37,96
Bario calcolato per butirrato	°/₀	44,10

Ciò dimostra che in questa soluzione molto piccola è la quantità del butirrato e forse del caproato e predominante quella dell'enantilato. Quindi si può concludere che le sostanze che hanno distillato in questa frazione e che presentano caratteri evidenti di aldeidi sono:

Aldeide	pelargonica . .	p. di eboll.	81°	sotto 14 mm. pressione
»	enantilica . . .	»	155°-158°	
»	caproica (?). . .	»	127°	
»	butirrica . . .	»	68°-75°	

Seconda porzione bollente tra 170° e 240°.

Questa frazione è costituita di un liquido giallastro in quantità relativamente abbondante; di odore fortissimo di rancido; insolubile o per lo meno poco solubile nell'acqua e riduce abbondantemente il nitrato d'argento ammoniacale, dando lo specchio metallico, in ispecie se si aggiunga alla soluzione d'argento una quantità non troppo piccola del liquido in esame. La soluzione in alcool di cotesto liquido dà precipitato giallo col reattivo di Nessler, che, per aggiunta di cianuro di potassio, diviene grigio mettendosi in libertà del mercurio.

Questo liquido è stato ossidato con permanganato di potassio in soluzione alcalina, nel modo detto per la porzione antecedente. Il filtrato raccolto nell'estrattore è stato acidificato con acido solforico, per cui è avvenuto un forte intorbidamento, separandosi gli acidi dai loro sali di potassio. Questo miscuglio è stato estratto con etere purissimo, il quale, dopo alcune lavature con acqua distillata, fatte per allontanare l'acido solforico, è stato raccolto e lasciato evaporare spontaneamente. Come residuo si è ottenuto un liquido denso, che lasciato sotto campana con cloruro di calcio per molti giorni, non ha dato segno di solidificazione o cristallizzazione. Allora è stato trattato con idrato di bario, per cui si sono ottenuti dei grumi bianchi, che sono stati poi disciolti in acqua bollente e con grandi diluizioni. La soluzione è stata trattata con acido carbonico, per eliminare l'eccesso di barite; è stata riscaldata lungamente, filtrata ed il filtrato evaporato in bagnomaria a blando calore. Il residuo è stato sciolto in poco alcool 70 %, nella supposizione che ivi fosse del pelargonato di bario, che è stato già trovato, in piccola quantità, nella porzione antecedente. Per raf-

freddamento della soluzione, ha cristallizzato difatti un sale in lamine larghe con splendore madreperlaceo ed in tutto somiglianti al pelargonato. Questo sale è stato raccolto, seccato ed in una determinazione di bario, fatta per scopo di orientazione, ha dato 32,8 %: ciò che ha fatto supporre che esso fosse pelargonato misto ad enantilato o ad altro sale con acido inferiore. Questo sale è stato depurato nel modo già detto e quando le determinazioni di bario corrispondevano nelle tre ultime e successive cristallizzazioni si analizzava definitivamente. Ecco il risultato dell'analisi:

Punto di fusione (annerisce senza fondere) a		270°
Quantità del sale secco	gr.	0,3120
» del solfato di bario ottenuto . . .	»	0,1610
Bario corrispondente	»	0,0947
Bario trovato	%	30,38
Bario calcolato per pelargonato $(C^9H^{17}O^2)^2Ba$	%	30,41

Dal sale residuo è stato separato l'acido, che è stato raccolto, con tutte le cure, nel tubo di Beckmann, ove ne è stato determinato il punto di congelamento:

Quantità dell'acido	gr.	0,0558
» del benzolo	»	26,5950
» dell'acido in 100 di benzolo	»	0,2098
Punto di congelamento del benzolo	+	5,400
» » della soluzione . . .	+	5,365
Abbassamento trovato		0,035
» calcolato per l'ac. pelargonico		0,065
Peso molecolare trovato		328,3
» noto dell'ac. pelargonico . .		158,1
Ovvero 328,3 : 2 = ...		164,1

Quindi il sale esaminato non è altro che pelargonato di bario, perchè la differenza trovata nel peso molecolare proviene dalla piccola quantità di acido a disposizione per la determinazione e quindi dagli errori inerenti a questa condizione.

La parte del sale più solubile nell'acqua e dalla quale era stato separato il pelargonato, è stata depurata per soluzione frazionata, col fine di eliminare i resti di pelargonato, meno solubili, ed altri sali eventualmente presenti, più solubili. Così ho ottenuto un sale cristallizzato in sottili laminette, che all'analisi ha dato il risultato seguente:

Punto di fusione		236°-237°
Punto di fusione dell'enantilato		237°
Quantità del sale secco a 100°	gr.	0,4860
» del solfato ottenuto	»	0,2860
Bario trovato	%	34,62
Bario calcolato per enantilato $(C^7H^{13}O^2)^2Ba$.	%	34,68

Dal poco sale residuo ho estratto l'acido, di cui ho determinato il peso molecolare:

Quantità dell'acido	gr.	0,0632
» del benzolo	»	22,9886
» dell'acido in 100 di benzolo	»	0,2749
Punto di congelamento del benzolo	+	5,400
» » della soluzione . . .	+	5,349
Abbassamento trovato	»	0,051
Abbassamento calcolato per l'ac. enantilico .		0,105
Peso molecolare trovato		269,5
Peso molecolare noto dell'ac. enantilico $C^7H^{14}O^2$		130,14
Ovvero 269,5 : 2 = ...		134,7

Il sale esaminato, adunque, non è altro che enantilato di bario. Finalmente, da questa seconda porzione è stato separato un sale più solubile ancora dell'enantilato, che, per la sua piccola quantità non si è potuto convenientemente depurare. Una prima determinazione di bario ha dato una percentuale di 35,86, per cui chiaro appariva che in questa frazione esistesse un sale di un acido inferiore all'enantilico. È stato tentato un frazionamento, trattando la mescolanza di sali con pochissima acqua e filtrando rapidamente; e ciò collo scopo di concentrare ancora più il sale od i sali più solubili. Da questo trattamento ho avuto un sale, che, stropicciato tra le dita dava l'odore caratteristico del butirrato ed all'analisi ha dato le cifre seguenti:

Quantità del sale secco a 100°	gr.	0,0303
» del solfato di bario ottenuto . . .	»	0,0185
Bario corrispondente	»	0,0113
Bario trovato	%	37,29

Ovvero questa frazione è costituita di molto enantilato e poco butirrato, o di un misto di enantilato, caproato e butirrato. Il caproato però è molto incerto e a sospettarne la presenza un solo fatto interviene; che, cioè, il bario non siasi elevato sopra 37,29, ad onta della soluzione rapidissima e fatta con poca acqua.

Quindi le sostanze neutre che hanno distillato nella frazione 170°-240° sono le stesse trovate nella prima frazione e cioè:

Aldeide pelargonica
» enantilica
» caproica (?)
» butirrica

Però la quantità delle prime due, per lo meno, è nel senso inverso; perchè nella prima frazione predomina l'aldeide enantilica, con punto di ebollizione 155°-158°, nella seconda predomina l'aldeide pelargonica con punto di ebollizione più elevato della enantilica, 81° con 14 mm. di pressione. In ambedue poi si trova una piccola quantità di aldeide butirrica e forse di aldeide caproica, distribuitesi nelle due frazioni in proporzione forse del loro punto di ebollizione e della temperatura alla quale ha distillato la frazione.

Terza frazione bollente sopra 240° e con decomposizione.

Questa frazione è formata di un liquido denso, in piccola quantità, e di colore giallo scuro, di odore non molto forte di rancido e riducente poco il nitrato d'argento ammoniacale. Ossidato, nel modo detto per le precedenti frazioni, ha dato un misto di acidi pochissimo solubili nell'acqua, che col riposo cristallizzano in forma di rosette bianche, opache, nelle pareti della capsula e come mammelloni nella massa. Questi acidi sono facilmente fusibili e tramandano un odore che ricorda molto i grassi rancidi e salificano con difficoltà grandissima direttamente con barite. Per la qual cosa ho creduto opportuno di ritornare agli acidi liberi, di neutralizzarli con potassa e di decomporre il sale formatosi, con cloruro di bario. Ho ottenuto così un precipitato bianco, che ho raccolto su di un filtro ed un filtrato; questo è stato portato a secchezza in bagnomaria, il residuo è stato ripreso con acqua, nell'intento di raccogliere i sali solubili, eventualmente esistenti nella frazione esaminata e di lasciare in disparte i sali insolubili o poco solubili. La soluzione è stata filtrata, decomposta con acido solforico ed estratta con etere, dall'evaporazione del quale ho ottenuto un acido in piccola quantità, che per raffreddamento cristallizzava e che è stato trasformato in sale di bario direttamente con barite. Il sale così ottenuto è stato depurato a più riprese per soluzione frazio-

nata e finalmente, allorchè corrispondeva ai caratteri di purezza, fu analizzato:

Quantità del sale secco a 100°	gr.	0,3550
» del solfato di bario ottenuto . . .	»	0,1950
Bario corrispondente	«	0,1147
Bario trovato	°/₀	32,31
Bario calcolato per caprilato $(C^8H^{15}O^2)^2Ba$ . .	°/₀	32,38

Il sale dunque non è altro che caprilato, il quale non si può confondere affatto nè col pelargonato, nè coll'enantilato, sia perchè l'acido che contiene non è liquido, ma cristallizzato, sia perchè la frazione da cui proviene non può contenere aldeide pelargonica od enantilica, sia perchè il sale si è mostrato unico e non una mescolanza.

Il sale insolubile ottenuto per doppia decomposizione raccolto sul filtro è stato lavato con acqua distillata per allontanare il cloruro di bario ed anche il caprilato e finalmente è stato sciolto nell'acqua alcoolizzata, in bagnomaria. La soluzione completa non si è potuta ottenere ed il residuo era solubile nell'etere, ovvero, era acido libero: la soluzione acquosa è stata evaporata a blando calore in bagnomaria ed è stato ottenuto un residuo cristallizzato in aghi sottilissimi aderenti alla capsula, di cui è stato determinato il bario per orientamento ed è stata ottenuta una percentuale di 25,52. Questo risultato mi ha fatto sospettare che si trattasse di caprato di bario, misto ad acido libero; per cui ho creduto opportuno di estrarre il sale più volte con etere per allontanare tutto l'acido libero. Difatti ho ottenuto, dopo cotesto trattamento, una massa cristallizzata non più aderente alla capsula ma sciolta, che all'analisi ha dato il risultato seguente:

Quantità del sale secco a 100° . . . . , . .	gr.	0,2500
Solfato di bario ottenuto	»	0,1200
Bario corrispondente	»	0,0710
Bario trovato	°/₀	28,40
Bario calcolato per caprato $(C^{10}H^{19}O^2)^2Ba$ . .	°/₀	28,64

Dunque, gli acidi trovati in questa frazione sono caprilico e caprico, i quali è dubbio che provengano dalla ossidazione delle rispettive aldeidi e non è improbabile che nella frazione siano esistiti allo stato di acidi liberi, bollenti rispettivamente a 232°-270°.

Sostanza pochissimo volatile col vapore d'acqua.

È stato detto che le sostanze neutre ottenute per distillazione con vapore dall'olio e strutto rancido, sono state depurate sottoponendole ad una nuova distillazione con vapore. Per cui ho avuto una porzione facilmente volatile che or ora è stata esaminata, ed una poco volatile che si rapprendeva in una massa apparentemente cristallizzata e molle. Questa che odorava debolmente di rancido e riduceva poco il nitrato d'argento, è stata ossidata con permanganato, come è stato detto altrove, ed è stata ottenuta una sostanza oleosa a caldo, che poi a freddo cristallizzava ed al microscopio appariva formata di piccoli ammassi arborescenti. Per ottenere il sale di bario di questi acidi ho dovuto operare nel modo identico usato per la frazione bollente sopra 240° ed anche in questo caso è stato ottenuto un sale insolubile ed un sale solubile nell'acqua. Il sale solubile è stato depurato ed in una determinazione di bario ha dato una percentuale di 31,34, per la quale si doveva credere che il sale non fosse che caprilato, impuro per acidi liberi non salificabili o malamente. Difatti estratto più volte con etere ed analizzato ha dato il risultato seguente:

Quantità del sale secco a 100°	gr.	0,1430
Solfato di bario ottenuto	»	0,0780
Bario corrispondente	»	0,0459
Bario trovato	%	32,09
Bario calcolato per caprilato	%	32,31

Il sale insolubile è stato lavato prolungatamente, seccato e lavato abbondantemente con etere per eliminare gli acidi liberi. All'analisi ha dato il risultato seguente:

Quantità del sale secco a 100°	gr.	0,2980
Solfato di bario ottenuto	»	0,0840
Bario corrispondente	»	0,0494
Bario trovato	%	16,61

Ciò che dimostra che la maggior parte di questa frazione è formata di uno o più acidi od ossiacidi superiori, che non hanno nulla da fare coll'irrancidimento. Di questa frazione non mi sono ulteriormente occupato, perchè lo credeva completamente inutile e fuori dell'argomento impreso a trattare.

Acidi non volatili solubili nell'acqua.

Oltre agli acidi ed alle aldeidi volatili, nell'irrancidimento dei grassi si formano acidi non volatili, che passano nelle acque residue della distillazione a vapore dei grassi. Difatti queste hanno reazione spiccatamente acida alle carte di tornasole, un sapore acido ed un odore indefinibile, che non è quello marcato di rancido, ma che per qualche parte, ad esso si avvicina.

Dalla distillazione dell'olio e dello strutto rancidi ho ottenuto una quantità considerevole di queste acque, le quali, liberate dai grassi per filtrazione, sono state evaporate in bagnomaria ed hanno lasciato un residuo sciropposo in quantità piuttosto abbondante. Questo residuo è stato sciolto a caldo nell'acqua; la soluzione è stata filtrata per liberarla dalle materie resinose, divenute insolubili, e raccolta in un becher ove è stata lasciata in riposo alla temperatura ordinaria. Dopo vari giorni, ha cominciato a cristallizzare una sostanza bianca, opaca, prima alla superficie, poi sulle pareti e sul fondo, nella forma di piccoli mammelloni. Questa sostanza, quando ho potuto capire che la prima cristallizzazione fosse completa, è stata raccolta su di un filtro, lavata un paio di volte con poca acqua, compressa tra carta e mattonelle porose e seccata sotto campana con cloruro di calcio.

Il liquido è stato lasciato più giorni nelle identiche condizioni di prima e non ha mostrato cenno di cristallizzazione; per cui ho creduto opportuno di concentrare un poco in bagnomaria. Ma anche dopo ciò non ho avuto cristallizzazione ed ho concentrato ancora, tanto che dopo un giorno il liquido ha cominciato ad intorbidarsi ed a far cristallizzare una sostanza dell'istesso aspetto di quella dianzi raccolta, da cui differiva solo per una maggiore solubilità nell'acqua. Dall'evaporazione del liquido separato dagli ultimi cristalli, ho ottenuta una massa sciropposa e densa come il miele, nella quale, dopo molto tempo, tenuta sotto campana con acido solforico, si sono formate cristallizzazioni indecise e non separabili.

Da un esame sommario di queste tre porzioni ho potuto convincermi che ognuna è costituita di una mescolanza di acidi, di cui mi riservo lo studio, non appena avrò raccolto una quantità considerevole di materiale; perchè una separazione completa non era possibile con quello ora a mia disposizione.

CONCLUSIONI.

Da ciò che è stato esposto si può concludere che la rancidità dei grassi sia dovuta alla formazione di sostanze con odore e sapore disgustoso, di cui alcune con carattere aldeidico, altre con carattere spiccatamente acido.

Le prime, difatti, non si salificano con barite, riducono a caldo il nitrato d'argento ammoniacale, dando in maggioranza lo specchio metallico, e danno precipitato con reattivo di Nessler nella soluzione alcoolica acquosa, il quale precipitato si distingue da quelli ammoniacali, perchè non si scioglie nel cianuro di potassio, ma si riduce a mercurio metallico. Oltracciò volatilizzano facilmente col vapor d'acqua, distillano direttamente ed ossidate con permanganato in mezzo alcalino, danno gli acidi corrispondenti ed identici a quelli che si trovano liberi nei grassi rancidi e che provengono certamente dalla ossidazione lenta delle aldeidi.

Queste sostanze neutre, o meglio, queste sostanze lavate con soluzione di idrato di bario, raccolte da una considerevole quantità di olio e strutto rancidi, bollivano tra 133° e 240°; ciò che dimostra che esse erano una mescolanza e non una sostanza unica. La mescolanza è stata divisa in due frazioni: una che distillava tra 133° e 170°, l'altra tra 170° e 240°, considerando terza frazione quella che rimaneva nel distillatore. Tutte queste frazioni sono state ossidate con permanganato e gli acidi, da questa ossidazione provenienti, sono stati separati, approfittando della diversa solubilità dei loro sali di bario. Così dalle due prime frazioni sono stati ottenuti i seguenti acidi, disposti nell'ordine della quantità apparente per la quale entravano nella frazione:

1ª frazione p. eboll. 133°-170°	2ª frazione p. eboll. 170°-240°
Acido enantilico	Acido pelargonico
» pelargonico	» enantilico
» caproico (?)	» caproico (?)
» butirrico	» butirrico

Nella terza frazione sono stati trovati gli acidi caprilico e caprico, i quali è dubbio che nei grassi rancidi si trovino nella forma

di aldeide, perchè l'aldeide caprilica avrebbe dovuto trovarsi nelle frazioni antecedenti, avendo un punto di ebollizione compreso tra 171° e 178°, e d'altra parte, l'acido caprilico libero avrebbe dovuto eliminarsi coi lavaggi con acqua di barite, essendo direttamente salificabile. Perciò o l'acido caprilico proviene dalla ossidazione di un cetone, oppure esso è sfuggito alla salificazione, tanto più che il lavaggio con la barite è stato fatto una sola volta, sebbene dibattendo fortemente e ripetutamente il liquido in un estrattore. Per l'acido caprico la cosa è più facile a spiegarsi, perchè esso non si salifica affatto o pochissimo con barite direttamente. E che l'acido caprilico sia sfuggito alla salificazione è in certo modo confermato da ciò che egli è stato trovato nella sostanza pochissimo volatile col vapor d'acqua, costituita di acido caprilico, forse di acido caprico ed in predominanza di acidi od ossiacidi superiori. Quindi a me sembra di poter concludere che l'odore ed il sapore di rancido sia dovuto principalmente alle aldeidi enantilica e pelargonica ed in piccola parte alle aldeidi caproica (?) e butirrica. E ciò conferma e completa quello che scrissi nell'ultima mia nota: che cioè « nella decomposizione dell'acido oleico, o nell'irrancidimento dei grassi, si forma aldeide enantilica, la quale dà l'odore ed il sapore disgustoso di rancido ».

A questa conclusione accedono mal volentieri Benedikt ed Ulzer nell'ultima edizione del loro trattato [1], perchè, scrivendo dei prodotti che si hanno nell'irrancidimento dei grassi e riferendo il mio lavoro, all'aldeide enantilica fanno seguire un punto interrogativo. Il quale, dinanzi alle prove che potremo chiamar doppie, speriamo che scompaia in una futura edizione, che auguro anche prossima.

Una prova non disprezzabile che le sostanze che caratterizzano l'irrancidimento siano aldeidi, l'abbiamo nella contemporanea presenza nei grassi rancidi di acidi volatili liberi corrispondenti alle aldeidi. E ciò si può vedere nell'elenco comparativo che qui sotto istituisco:

[1] Analyse der Fette und . . . 4e Auflage, 1903, p. 65.

Acidi volatili liberi	Aldeidi
Formico	—
Butirrico	Butirrica
Caproico	Caproica (?)
Enantilico	Enantilica
Pelargonico	Pelargonica

Tra le aldeidi adunque non mancano, per completare l'elenco, che l'aldeide formica e forse la caproica: l'una, che non ho potuto in alcun modo accertare; l'altra che non ho trovata in modo sicuro, forse perchè è molto ossidabile all' aria, come l'aldeide butirrica di cui ho trovato sempre piccola quantità.

In ogni modo è certo che gli acidi formico, enantilico, pelargonico e butirrico provengono dall'irrancidimento dell'olio o dello strutto, ove non esistono affatto allo stato fresco, e quindi tutti od in parte dalla ossidazione delle aldeidi corrispondenti. Così pure devono esser considerati come prodotti dell'irrancidimento gli acidi non volatili, solubili nell'acqua, dei quali avrò occasione di occuparmi diffusamente in un'altra pubblicazione.

Istituto d'Igiene sperimentale della R. Università di Roma.

Su l'amidofenilurea e su l'amidofenilsolfurea.

Nota di LUIGI ROLLA.

(Giunta il 17 gennaio 1908).

I. *Su l'amidofenilurea.*

Come il bromuro di cianogeno, agendo su l'ammoniaca, dà luogo alla cianamide, così, agendo su la fenilidrazina, in soluzione acquosa, genera l'*amidofenilcianamide* (1). Questa base ha il carattere di un'idrazina secondaria asimmetrica, e, come tale, reagisce facilmente colle aldeidi e cogli acetoni per dare, con eliminazione di acqua, dei prodotti di condensazione (2). D'altra parte, la proprietà di cianamide sostituita si rivela nel fatto che essa si

(1) Guido Pellizzari, Gazz. chim. ital., *37*, I, pag. 611.
(2) Luigi Rolla, Gazz. chim. ital., *37*, I, pag. 623.

idrolizza trasformando il gruppo R — CN nel gruppo R — CO — NH_2. La potassa infatti, all'ebollizione, agisce su l'amidofenilcianamide aggiungendovi gli elementi dell'acqua secondo l'equazione:

$$\begin{array}{l} C_6H_5N - NH_2 \\ \;\;\;\;\;\;| \\ \;\;\;\;\;CN \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} C_6H_5 - N - NH_2 \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;| \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;CO \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;| \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;NH_2 \end{array}$$

Questa sostanza a cui fu dato il nome di *amidofenilurea* (1), è isomera della fenilsemicarbazide che Fischer ottenne dalla fenilidrazina col cianato potassico, ma si presta molto più di questa a facili e interessanti reazioni, data la sua natura di idrazina secondaria asimmetrica.

Le reazioni che si possono eseguire su di essa, hanno un interessante riscontro in quelle della semicarbazide:

$$\begin{array}{l} NH - NH_2 \\ | \\ CO \\ | \\ NH_2 \end{array} ,$$

e in quelle dell'amidofenilguanidina:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - N - NH_2 \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;| \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;C = NH \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;| \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;NH_2 \end{array}$$

Le prime sono dovute, come è notissimo, al Thiele (2), e le altre al Pellizzari (3).

Di più, le isomerie di certe classi di composti possono venire studiate estendendo all'amidofenilsolfurea le reazioni della fenilsemicarbazide.

La natura debolmente acida dell'urea si modifica profondamente coll'introduzione dell'amidogruppo, in modo che l'amidofenilurea è una base che salifica assai facilmente. Però i suoi sali, ad eccezione del picrato, sono solubilissimi nei solventi ordinarî,

(1) Pellizzari, loc. cit.

(2) Thiele und Stange, Liebig's Annalen, *283*, pag. 1-46.

(3) Pellizzari e Roncagliolo, Gazz. chim. ital., *31* (1901) pag. 513 Pellizzari e Rickards, Gazz. chim. ital., *31* (1901), pag. 179.

e si prestano poco ad essere purificati. L'azione prolungata degli acidi minerali, e specialmente del cloridrico, porta alla rottura della molecola, e alla formazione del sale corrispondente di fenilidrazina.

Il nitrato di amidofenilurea dà, analogamente a quanto avviene per la semicarbazide ([1]), un composto azzurro ben cristallizzato col nitrato di rame. La stessa reazione avviene, con formazione di un composto perfettamente simile, con l'amidofenilguanidina ([2]).

Ora, mentre il Thiele ha ragioni per ritenere che venga sostituito dal rame l'idrogeno dell'imidogruppo della semicarbazide, e che si abbia:

$$\begin{array}{l} NH.NH_2 \\ | \\ CO\quad HNO_3 \\ | \\ NH_2 \end{array} + NO_3cu = \begin{array}{l} cu \\ | \\ N-NH_2 \\ | \\ CO\quad HNO_3 \\ | \\ NH_2 \end{array} + HNO_3$$

analogamente a quanto avviene per la biguanide, per la diciandiamide e per il biureto, non mi pare che si possa emettere alcuna ipotesi nel nostro caso.

La natura di idrazina secondaria asimmetrica conferisce all'amidofenilurea la proprietà di condensarsi assai facilmente colle aldeidi e coi chetoni eliminandosi una molecola di acqua secondo l'equazione:

$$\begin{array}{l} C_6H_5N-NH_2 \\ \quad | \\ \quad CO \\ \quad | \\ \quad NH_2 \end{array} + \begin{array}{l} CHO \\ | \\ R \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5-N-N=CH \\ \qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\; CO \qquad\; R \\ \qquad\quad | \\ \qquad\; NH_2 \end{array} + H_2O$$

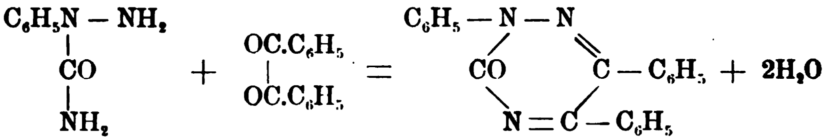
Questa proprietà portò alla preparazione di una serie di questi fenilidrazoni, i quali ben cristallizzati e facilmente purificabili, possono offrire un mezzo eccellente per il riconoscimento e la separazione della base e dell'aldeide o del chetone.

Anche qui, come per altre basi della stessa natura, un catalizzatore eccellente è l'acido cloridrico. Ne basta una sola goccia

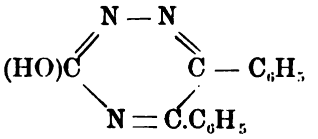
([1]) Thiele und Stange, loc. cit., pag. 3.
([2]) G. Pellizzari, Gazz. chim. ital, *26* (1896), pag. 179.

per accelerare notevolmente la reazione che talvolta sarebbe così lenta da non poter essere apprezzata.

Il carattere di diamina conferisce all'amidofenilurea la proprietà di condurre a composti ciclici. Così, analogamente a quanto si verifica per la semicarbazide, il benzile reagisce formando una trifeniltriazina asimmetrica, secondo l'equazione:



Non si può considerare questo composto come il derivato fenilico della 1-2 (as) difenilossitriazina:



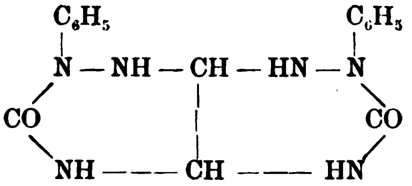
che il Thiele ottenne dalla semicarbazide (1), perchè se è lecito ammettere che l'atomo d'idrogeno possa migrare dall'azoto al carbonio, creando un doppio legame, per ragione di simmetria, è difficile convincersi che così possa avvenire per il gruppo C_6H_5.

Considerando ancora l'amidofenilurea come α-diamina, si poteva facilmente prevedere che, oltre al benzile, alcuni corpi di natura aldeidica, (per esempio, il gliossale e la formaldeide), avrebbero dovuto condurre alla formazione di nuclei chiusi.

È noto infatti dalle ricerche di Ugo Schiff (2) che l'urea reagisce assai facilmente col gliossale per dare l'*acetilenurea*, isomera del *glicolurile*, a cui spetterebbe la formula:

L'amidofenilurea, analogamente, dovrebbe dare il composto:

(1) Thiele und Stange, loc. cit., pag. 6.
(2) Gazz. chim. ital., 7, pag 351.



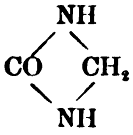
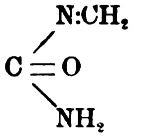
La reazione fra le due sostanze, avviene bene, ma non va precisamente in questo senso. Sciolta l'amidofenilurea in alcool, e aggiunta alla soluzione la quantità calcolata di gliossale, si osserva, dopo pochi istanti, anche senza aggiunta di acido cloridrico, la formazione di un composto bianco, cristallino, che fonde a 267°. All'analisi però si vede che esso è ben lungi dal corrispondere all'*amidofenilacetilenurea*, giacchè si trova costituito del 20,07 % di azoto, 57,18 % di carbonio, 3,89 % di idrogeno e 18,86 % di ossigeno (1).

Questa composizione centesimale sarebbe quella di un composto di condensazione, il quale si fosse formato per la combinazione di una molecola di base con due di gliossale. Le esperienze fatte finora per dimostrarne la costituzione, non possono far decidere nulla di sicuro. E non è facile stabilire la costituzione del prodotto di condensazione della formaldeide con l'amidofenilurea, che si ottiene bianco cristallino, molto agevolmente.

Parve a Goldschmidt (2) aver dimostrato che dall'azione della formaldeide su l'urea nasca un composto:

$$NH_2.CO.N(CH_3).CO.N(CH_3).CO.NH_2$$

ma a lui Tollens (3) rispose che per merito di Hölzer (4) e Ludy (5) era raggiunta la prova che a questo spetta la formula:

 ovvero  (metilenurea).

D'altra parte, l'azione della formaldeide su la fenilidrazina è assai complessa (6), e si arriva a un prodotto definito dalla formula:

(1) La quantità calcolata per l'amidofenilacetilenurea (mol. 324) sarebbe: N % 25,92; C % 59,25; H % 4,94.

(2) Ber., *29*, 2438.

(3) Ber., *29*, 2751.

(4) Ber., *17*, 659; *18*, 3302.

(5) Wien. Akad. Ber., *118*, II, 6, 191.

(6) Wellington und Tollens, Ber., *18*, 3298.

$$(C_6H_5N_2)_2(CH_2)_3$$

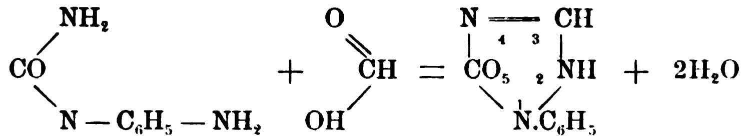
ammettendo che la reazione proceda secondo l'equazione:

$$2C_6H_5N_2H_3 + 3CH_2O = (C_6H_5N_2)_2(CH_2)_3 + 3H_2O.$$

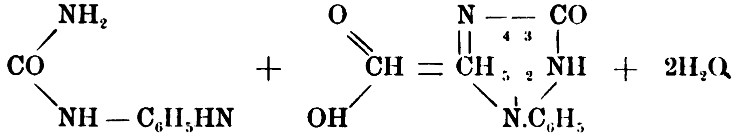
Il gruppo idrazinico e il gruppo ureico della nostra base debbono dunque reagire in diversa maniera. Il prodotto che si ottiene ha il 20,50 % di azoto, ha carattere spiccatamente basico, perchè a freddo si scioglie con grande facilità negli acidi diluiti. Ricerche ulteriori riusciranno forse a determinarne la costituzione.

L'amidofenilurea, infine, può essere utilizzata come punto di partenza per la difficile sintesi dei nuclei chiusi eptagonali. Infatti, per citare un solo esempio, l'acido malonico deve condurre a un acido *amidofenilbarbiturico,* quando agisca su la nostra base in presenza di ossicloruro di fosforo. La reazione si compie assai facilmente e si arriva a un composto cristallino di color rosso assai solubile in alcool caldo, il quale sarà oggetto di ricerche ulteriori.

L'acido formico agisce con facilità su l'amidofenilurea formando una catena triazolica. Infatti, data la costituzione della nostra base, è facile prevedere che si debba formare il fenil (1) triazolone (5) secondo lo schema:



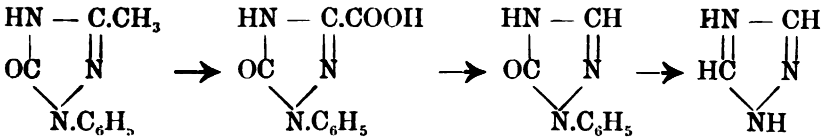
Il composto è l'isomero di quello che Widmann ottenne facendo agire l'acido formico su la fenilsemicarbazide ([1]). Allora, come è noto, egli ebbe il fenil (1) triazolone (3):



L'(1) fenil-(5) triazolone era stato ottenuto dall'Andreocci ([2]), come termine intermedio nella sua sintesi del triazolo (pirrodia-

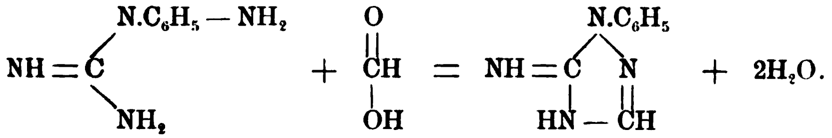
([1]) Ber., *26*, 2612.
([2]) Memorie della Soc. it. delle Scienze (detta dei XL) serie terza, tomo XI.

zolo 2.4). È noto infatti dalle ricerche di questo Autore, che l'acetiluretano, reagendo su la fenilidrazina, dà il fenil (1) metil (3) pirrodiazolo (2.4) one (5), e questo l'acido fenil (1) carbo (3)-pirrodiazolinico (5): da quest'ultimo si ha il nostro prodotto, il quale poi, con processi di riduzione, passa a triazolo. Schematicamente:

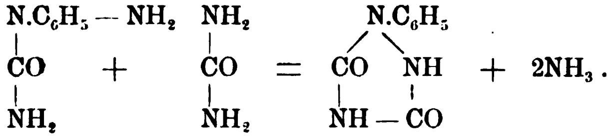


Widmann ([1]) ha dimostrato la differenza nelle proprietà del triazolone preparato da lui e di quello isomero ottenuto da Andreocci: alle prove addotte, si aggiunge ora la nuova sintesi.

D'altra parte, riuscì a Pellizzari ([2]) di ottenere dall'amidofenilguanidina, coll'acido formico, l' (1) fenil (5) imidotriazolina, precisamente secondo lo schema:

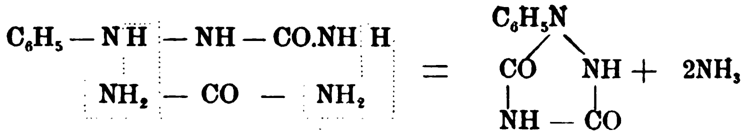


L'amidofenilurea reagisce con l'urea formando il fenilurazolo, con eliminazione di ammoniaca, e la reazione, schematicamente, si rappresenta con tutta facilità:



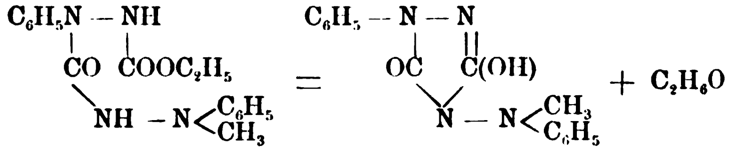
Il prodotto è identico a quello che descrisse Pinner ([3]) e che ottenne facendo agire l'urea su la fenilsemicarbazide. Questa reazione si rappresenta ammettendo che l'idrogeno imidico prossimo al fenile si stacchi per costituire, con uno dei gruppi amidici dell'urea, l'ammoniaca:

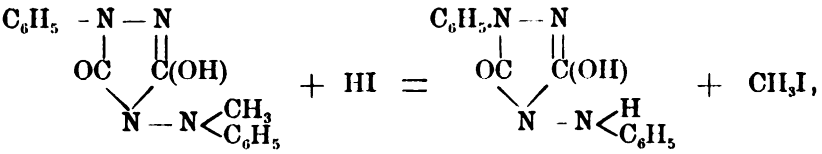
([1]) Loc. cit.
([2]) Pellizzari e Roncagliolo, Gazz. chim. ital., *31*, I, 524.
([3]) Ber., *21*, 1219.



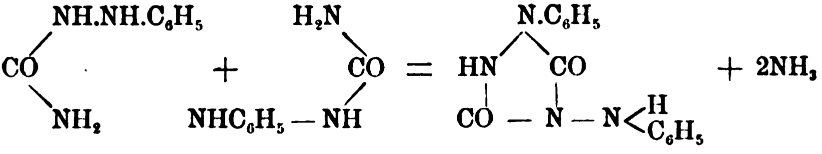
Ma Pinner ([1]), per azione del calore su la fenilsemicarbazide, era arrivato alla sintesi della cosidetta *difenilurazina*, a cui egli aveva attribuito una delle due formnle:

Ma Busch ([2]) ottenne la stessa sostanza sciogliendo l'etere etilico dell'acido fenilmetilfenilcarbazidecarbonico a 70°-80° nella potassa, e poi acidificando con acido solforico e trattando il prodotto ottenuto con acido jodidrico. In tal modo, si compievano le reazioni espresse rispettivamente dalle equazioni:





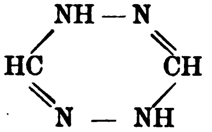
e restava dimostrato che la cosidetta *difenilurazina* era da classificarsi fra gli urazoli, e che, in particolare, doveva avere la costituzione del (1) fenil (4) anilidourazolo (difenilamidourazolo). La reazione di Pinner deve dunque essere interpretata secondo lo schema:



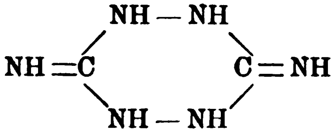
([1]) Ber., *21*, 1225.
([2]) Ber., *34*, 2311.

Anche per l'urazina, la formula pentagonale è ormai universalmente accettata.

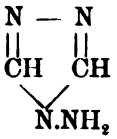
D'altra parte, l'ipotesi che a nuclei simili, come quello della *tetrazolina* o *diidrotetrazina*:



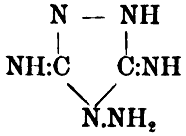
e della *guanazina*:



spetti una formula pentagonale, e che siano quindi da considerarsi rispettivamente come l'*N-amidotriazolo*:

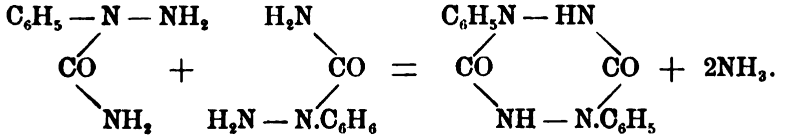


e l'N-*amidoguanazolo*:



è resa accettabile dalle ricerche di Bülow, Stollè, Curtius, Pellizzari e Busch (¹).

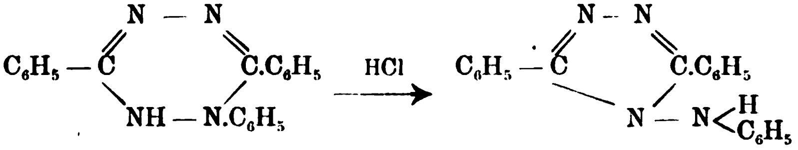
Io pensai di utilizzare l'amidofenilurea per la sintesi della difenilurazina definita dalla formula esagonale, partendo dal concetto che la reazione dovesse procedere solamente secondo lo schema:



(¹) Fra i lavori più importanti, sono da notarsi: Bulow, Ber., *39*, pag. 2618, 3372, 4106 — Curtius, Ber., *40*, 815 — Stollè, J. f. prak. Ch. (73), 277; (75), 94; (75), 416 — Pellizzari, Gazz. chim. ital., *37*, II, pag. 317 — Busch, Ber., *40*, 2093.

Scaldando dunque l'amidofenilurea al disopra del suo punto di fusione, si nota un abbondante sviluppo di ammoniaca, e rimane un prodotto solido che si distingue per alcuni caratteri dal difenilamidourazolo di Pinner, (specialmente per la solubilità e per il punto di fusione), pur avendo la stessa composizione. Però, a dimostrare che forse il nucleo pentagonale è il più stabile, sta il fatto che la difenilurazina, sotto certe condizioni, si trasforma nel difenilamidourazolo.

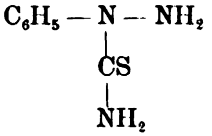
E d'altronde, l'esempio di un nucleo esagonale che si trasforma facilmente in pentagonale, fu dato recentemente dallo Stollè [2]. Egli, per azione dell'acido cloridrico, riuscì a trasformare la trifenildiidrotetrazina in trifenil-N-amidotriazolo:



Quanto alla difenilurazina, se si tratta con l'anidride acetica, si ottiene lo stesso acetilderivato che Pinner ebbe dal difenilamidourazolo [3]. In soluzione acetica dunque avviene probabilmente la trasformazione di un isomero nell'altro.

II. *Su l'amidofenilsolfurea.*

In modo analogo alla potassa reagisce su l'amidofenilcianamide il solfidrato ammonico, dando luogo all'amidofenilsolfurea [1], definita dunque dalla formula:

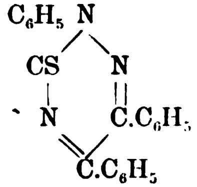


Le proprietà di idrazina secondaria asimmetrica e di diamina fanno di questa base un prodotto facilmente reazionabile, sebbene in minor grado che l'amidofenilurea. Fra i suoi sali (giacchè salifica assai facilmente) degno sopratutto di nota è il picrato che

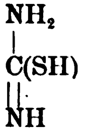
(1) Journ. f. prakt. Ch. (75), 94; (75), 417.
(2) Ber., *21*, 2329.
(3) Pellizzari, Gazz. chim. ital., *37* (1907) pag. 611.

cristallizza dall'acqua e dall'alcool in bellissime forme cristalline.

Si condensa abbastanza bene colle aldeidi e coi chetoni per dare dei fenilidrazoni. Così si ottengono con notevole facilità i prodotti di condensazione con l'acetone, l'aldeide nitrobenzoica, coll'allossana. E soltanto un fenilidrazone si ottiene col benzile, anzichè una trifenilsolfotriazina rappresentabile collo schema:

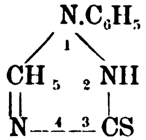


Questo fatto del resto è in accordo con l'opinione che la solfurea reagisca sotto la forma tautomera solfidrilica:



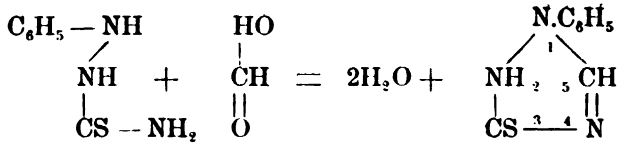
e anzi ne è una conferma. Infatti in tale ipotesi, rimarrebbe evidentemente nella molecola dell'amidofenilsolfurea un solo gruppo $-NH_2$, capace di reagire coi gruppi aldeidici o chetonici con eliminazione di acqua.

È noto che Pellizzari e Ferro [1], studiando il processo di riduzione provocato dal pentasolfuro di fosforo sul fenilurazolo, riuscirono ad isolare, insieme al *solfobistriazolo,* l' (1) *fenil* (3) *solfotriazolone*, a cui spetta la formula:

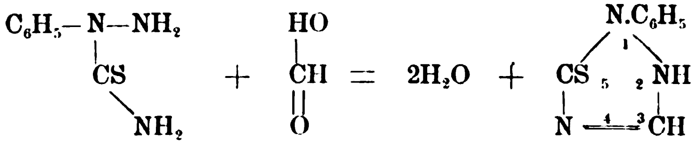


La costituzione di questo composto fu stabilita facendone la sintesi per altra via, e cioè facendo agire l'acido formico su la fenilsemitiocarbazide. La reazione si rappresenta così:

[1] Gazz. chim ital., *27* (II), 541.



L'amidofenilurea dà il fenilsolfotriazolone isomerico, e cioè:



In tal modo, la serie dei solfotriazoloni isomeri possibili è completa.

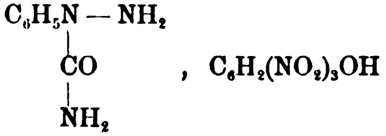
La questione se ai composti di questo tipo convenga attribuire la formula tautomera non può essere decisa con sicurezza: ad ogni modo, le conclusioni a cui giunsero Markwald ([1]) e Freund ([2]), rendono questa accettabile a preferenza dell'altra. Di più, per il solfotriazolone descritto da Pellizzari ([3]) la forma solfidrilica spiega bene la facilissima trasformazione che esso subisce in solfobistriazolo per perdita di idrogeno solforato.

Rimane a considerare l'azione del calore sopra l'amidofenilsolfurea e sopra un miscuglio di amidofenilsolfurea e urea, e di amidofenilsolfurea e solfurea.

Queste reazioni furono eseguite affine di avere un completo parallelismo con quelle dell'amidofenilurea, e quindi allo scopo di ottenere rispettivamente la *difeniltiourazina*, il *feniltioossiurazolo* e il *feniltiourazolo*. Esse si compiono con notevole difficoltà, e si hanno dei composti oleosi, incristallizzabili nei solventi ordinari, sicchè è necessario continuarne lo studio.

PARTE SPERIMENTALE.

Su l'amidofenilurea — *Picrato di amidofenilurea*



Alla soluzione acquosa di un grammo di amidofenilurea fu aggiunta tanta soluzione satura acquosa di acido picrico, da otte-

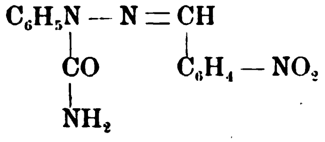
([1]) Markwald, Berichte *25*, 3098,
([2]) Freund, Berichte *23*, 2821; *29*, 2483.
([3]) Loc. cit.

nere la completa precipitazione di una sostanza gialla, cristallina, che, raccolta per filtrazione e disseccata, si purifica cristallizzandola dalla soluzione .alcoolica. Nell'alcool infatti essa è abbastanza solubile a caldo e non molto a freddo. Si ha allora in bellissimi aghi sottili fusibili a 163°.

Gr. 0,1380 di sostanza dettero 26 cc. di azoto a 19° e 758 mm.; dunque:

Calc. per $C_7H_9ON_3,C_6H_3O_7N_3$: N °/₀ 22,10; trovato: N °/₀ 21,96.

m.Nitrobenzilidenamidofenilurea



Un grammo di amidofenilurea si scioglie in alcool, e alla soluzione si aggiunge un grammo di nitrobenzaldeide. Si scalda leggermente, e tutto si scioglie. La velocità della reazione acquista un grande incremento aggiungendo una goccia di acido cloridrico concentrato. Il prodotto che si forma, insolubile in alcool, è giallo chiaro, e si presenta i nmassa cristallina soffice e leggera. Fonde a 232°. La potassa non lo scioglie, gli acidi, all'ebollizione, lo idrolizzano.

Gr. 0,1600 di sostanza dettero 27,6 cc. di azoto a 22° e 756 mm.

Calc. per $C_{14}H_{12}O_3N_4$: N °/₀ 19,73; trov.: N °/₀ 19,90.

o.nitrobenziliden-amidofenilurea.

Alla soluzione alcoolica di un grammo di amidofenilurea si aggiunge un grammo di o.nitrobenzaldeide. La reazione si compie in presenza di una goccia di HCl concentrato, e il prodotto che si ottiene è costituito da aghetti giallo-chiari che, alla luce, assumono una tinta rosea. P. f. 200°. In alcool si sciolgono a caldo. Sono quasi del tutto insolubili in acqua.

Gr. 0,1520 di sostanza dettero 26 cc. di azoto a 20° e 758 mm.

Calcolato: N °/₀ 19,73; trovato: N °/₀ 19,86.

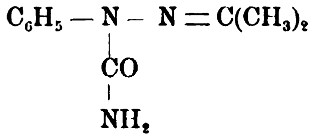
p.nitrobenzilidenamidofenilurea.

È preparata come l'orto e la meta. Si presenta in aghi setacei giallo-chiari, fusibili a 239°. E' assai difficilmente solubile in alcool caldo, quasi insolubile in quello freddo.

Gr. 0,1651 dettero 28 cc. di azoto a 19° e 760 mm.

Calcolato: N % 19,73; trovato: N % 19,82.

Aceton-amidofenilurea

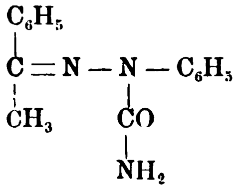


Si forma per aggiunta di acetone (in quantità equimolecolare) ad una soluzione alcoolica di amidofenilurea, acida per acido cloridrico. Il prodotto è assai solubile in alcool, e perciò bisogna scacciarne l'eccesso. È bianco, e si presenta in bei cristallini. Fonde a 137°. L'acqua calda lo scioglie un poco.

Gr. 0,1682 dettero 28 cc. di azoto a 22° e 757 mm.

Calcolato per $C_{10}H_{13}ON_3$: N % 21,98; trovato: N % 21,92.

Acetofenonamidofenilurea

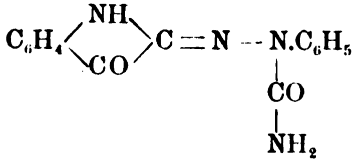


Alla soluzione di un grammo di amidofenilurea in poco alcool, si aggiungono gr. 0,8 di acetofenone e una goccia di acido cloridrico concentrato. Col riposo, e coll'evaporazione spontanea dell'alcool, si separano dei cristalli bianchi, minuti, che fondono a 122°. Questi sono assai solubili in alcool.

Gr. 0,2082 dettero 29 cc. di azoto a 17° e 758 mm.

Calcolato per $C_{15}H_{15}ON_3$: N % 16,20; trovato: N % 16,35.

Isatinamidofenilurea



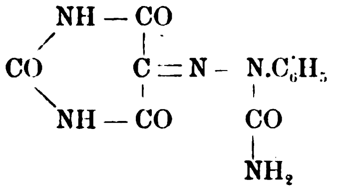
Gr. 0,9 di isatina sciolta in poco alcool, si mescolano con una soluzione acquosa di un grammo di amidofenilurea. Appena si ag-

giunge una goccia di acido cloridrico concentrato, si separa a fiocchi un prodotto giallo, leggero, che riempie il vaso della reazione. Questo è solubile in alcool caldo e quasi insolubile in quello freddo. Così dalla soluzione alcoolica si ricristallizza e si purifica e si ha in foglie grandi, gialle, che fondono a 212°.

Gr. 0,1615 di sostanza dettero 28 cc. di azoto a 24° e 759 mm.

Calcolato per $C_{15}H_{18}O_2N_4$: N % 20,00; trovato: N % 19,89.

Allossan-amidofenilurea

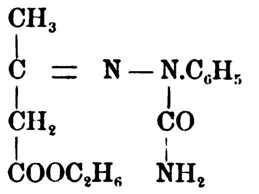


La soluzione acquosa di amidofenilurea si tratta colla soluzione acquosa di allossana. Il liquido, dapprima rossastro, con un leggero riscaldamento ingiallisce. Una goccia di acido cloridrico concentrato basta per fare separare una sostanza gialla, in fiocchi, leggera, che fonde a 293°.

Gr. 0,0930 dettero 20,8 cc. di azoto a 25° e 751 mm.

Calcolato per $C_{15}H_9N_5O_4$: N % 25,45; trovato: N % 25,24.

Etere aceto-acetoamidofenilurea



Alla soluzione alcoolica di un grammo di amidofenilurea si aggiungono grammi 0,9 di etere aceto acetico. La reazione ha una notevole velocità se si acidifica il liquido con una goccia di acido cloridrico concentrato. Il prodotto è bianco, cristallino, poco solubile in alcool caldo e in benzolo, affatto in acqua. P. f. 190°.

Gr. 0,2606 dettero 36,6 cc. di azoto a 26° e 759 mm.

Calcolato per $C_{13}H_{17}N_3O_3$: N % 15,97; trovato: N % 16,03.

Nitrato di amidofenilurea ramica

$(C_7H_8N_3O)_2Cu(NO_3H)_2$

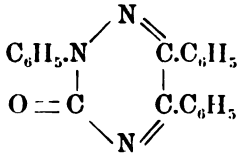
Si scioglie un grammo di amidofenilurea nell'acido nitrico diluito e alla soluzione limpida si unisce un po' di soluzione satura di nitrato di rame. Si separa, dal liquido acido, un composto cristallino, azzurro, quasi insolubile in alcool, e abbastanza solubile in acqua. Si purifica cristallizzandolo dalla soluzione acquosa, evaporandolo alla temperatura ordinaria, perchè, a temperatura più elevata, si decompone. Si hanno così dei bellissimi cristalli aciculari azzurri che fondono a 155°.

Gr. 0,1262 di sost. secca dettero 24,7 cc. di azoto a 25° e 762 mm.

Gr. 0,2255 dettero gr. 0,0360 di ossido di rame, corrispondente a 0,0287 di rame.

Calc.: N °/₀ 22,95 ; Cu °/₀ 12,88 ; trov.: N °/₀ 22,47 , Cu °/₀ 12,72.

Trifeniltriazina



Si scalda a leggero calore una soluzione alcoolica di un grammo di amidofenilurea e di gr. 0,8 di benzile, alla quale si aggiunge una goccia di acido cloridrico concentrato. Col raffreddamento e col riposo, si separa un composto cristallino, giallo-chiaro, che si purifica valendosi della sua proprietà di essere un poco solubile nell'alcool caldo. Fonde a 170°. Nella soda bollente è insolubile: con l'acido solforico concentrato dà una splendida colorazione rossa.

Gr. 0,2425 dettero 27,9 cc. di azoto a 26° e 759 mm.

Gr. 0,3210 dettero gr. 0,9496 di CO_2 e gr. 0,1377 di H_2O.

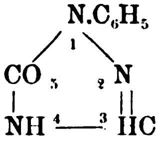
Calcolato: N °/₀ 12,92 ; C °/₀ 77,53 ; H °/₀ 4,61.

Trovato: N °/₀ 13,44 ; C °/₀ 77,59 ; H °/₀ 4,78.

Azione dell'acido formico su l'amidofenilurea.

Dieci centimetri cubici di acido formico cristallizzabile si mettono a reagire con 5 grammi di amidofenilurea in un palloncino con tubo a bolle connesso a smeriglio. La sostanza si scioglie già

a freddo, e la soluzione vien fatta bollire per circa un'ora. Indi si riprende con alcool, e si scaccia l'eccesso di acido formico, per evaporazione a b. m. Si depongono dei cristalli bianchi che sono assai solubili nell'alcool e nell'acqua calda. Dalla soluzione acquosa, cristallizzano degli aghi bianchi fusibili a 182°. Si riconosce facilmente che questo è il feniltriazolone descritto da Andreocci, e avente la costituzione:



Infatti, oltre la solubilità ed il punto di fusione, le altre proprietà di questo composto sono identiche a quelle del nostro.

« Esso si comporta, per esempio, come un acido capace di « spostare l'acido nitrico del nitrato di argento e formare diret- « tamente il composto argentico neutro » (1).

Questo composto ($C_8H_6AgON_2$), si precipita dalla soluzione acquosa bollente col nitrato di argento, e si ottiene in polvere cristallina, insolubile in acqua, che si mantiene bianca alla luce, a temperatura ordinaria.

Gr. 0,1102 di sostanza dettero 24,8 cc. di azoto a 20° e 752 mm

Calcolato: N °/₀ 26,08; trovato: N °/₀ 25,98.

Azione dell'urea su l'amidofenilurea.

Una parte di amidofenilurea viene scaldata con due parti di urea a bagno di acido solforico, per circa 6 ore, ad una temperatura compresa fra 160° e 180°. Si nota subito un copioso sviluppo di ammoniaca. La sostanza fusa si rapprende, dopo tre o quattro ore di riscaldamento, in un corpo biancastro di aspetto cristallino. Questo prodotto è un poco solubile in acqua e in alcool a caldo; si scioglie però negli alcali, dando alla soluzione un colore rosso. Si può purificare dunque per successive cristallizzazioni dall'acqua calda, o sciogliendolo nell'ammoniaca e precipitandolo con acido cloridrico diluito. Si riconosce facilmente che si tratta del fenilurazolo descritto da Pinner, sia per l'aspetto bianco, cristallino, sia per il suo punto di fusione (262°), sia per il fatto che non ri-

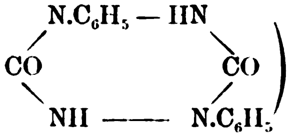
(1) Andreocci, loc. cit.

duce il nitrato d'argento ammoniacale, nè si altera per ebollizione cogli alcali e cogli acidi.

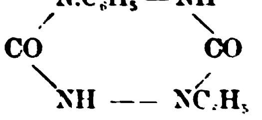
Gr. 0,1768 dettero cc. 36 di azoto a 20° e 758 mm.

Calcolato : N % 23,73 ; trovato : N % 23,80.

Azione del calore su l'amidofenilurea.

(*Difenilurazina :* )

Dieci grammi di amidofenilurea ben secca, furono riscaldati, a bagno di acido solforico, per circa sei ore, alla temperatura di circa 170°. Si osserva un notevole sviluppo di ammoniaca poco dopo la sostanza sia fusa. Questa, dopo circa cinque ore comincia a rapprendersi in una massa che in grandissima parte è cristallina. Trattata con alcool freddo, si sciolgono i prodotti secondarî della reazione, e rimane una sostanza bianca cristallina, che nell'alcool, a caldo, è assai solubile. Questa viene purificata assai bene sciogliendola prima nella potassa diluita e riprecipitandola con un acido. Si tratta allora con acqua calda per togliere qualche traccia di fenilurazolo che potesse essersi formata, e si ottiene così sotto forma di polvere bianca, completamente insolubile in acqua e fusibile a 235°. Il rendimento è di circa il 30 % della sostanza adoperata. È facile convincersi che non si tratta del difenilamidourazolo, ma con ogni probabilità della difenilurazina definita dalla formula:



Infatti il composto di Pinner è insolubile in tutti i solventi ordinari, e fonde a una temperatura più elevata di 300°.

La composizione dèi due prodotti però è la stessa. Infatti:

Gr. 0,1400 dettero 25,2 cc. di azoto a 20° e 757 mm.

Gr. 0,3420 dettero gr. 0,7846 di CO_2 e gr. 0,1395 di H_2O, dunque:

Calcolato per $C_{14}H_{12}O_2N_4$: N % 20,89 ; C % 62,68 ; H % 4,47.

Trovato : N % 20,88 ; C % 62,59 ; H % 4,55.

Se si prova a preparare l'acetilderivato della difenilurazina si

ottiene senz'altro il composto acetilico ottenuto da Pinner col difenilamidourazolo.

Infatti, due grammi di difenilurazina, ben secca, furono messi in un matraccino connesso a smeriglio con un refrigerante a bolle, e si aggiunsero quattro centimetri cubici di anidride acetica. La sostanza, appena scaldata si scioglie. Si continuò il riscaldamento per circa un'ora, indi si evaporò l'eccesso di anidride acetica, dopo aver ripreso con alcool. Si ebbe un olio solubilissimo in alcool. La soluzione alcoolica, per aggiunta di un po' d'acqua, dà una sostanza pastosa, che nel tempo di alcuni giorni assume una maggiore consistenza. Dal benzolo invece, cristallizza in bei cristallini bianchi che fondono a 173°, e hanno una composizione corrispondente alla formula $C_{14}H_{11}N_4O_2 . C_2H_3O$.

Gr. 0,1596 di sostanza dettero 24,8 cc. di azoto a 12° e 756 mm.

Gr. 0,1960 dettero 31,2 cc. di azoto a 10° e 747 mm.

Calcolato: N % 18,07; trovato: N % 18,09; 18,02.

Il composto descritto da Pinner è pure solubilissimo in alcool, e cristallizza dal benzolo nello stesso modo del mio, e fonde pure a 173°. La identificazione quindi mi sembra quasi sicura. Del resto, per questo scopo, tentai di idrolizzare il composto con acido cloridrico diluito. Questa idrolisi però, data la difficoltà di purificare i prodotti che si ricavano, non dette il risultato che io speravo.

SU L'AMIDOFENILSOLFUREA — *Picrato di amidofenilsolfurea*

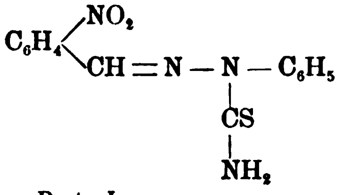
$$C_7H_9SN_3.C_6H_3N_3O_7$$

Si ha in cristalli grossi di colore giallo scuro, quando si addiziona una soluzione acquosa satura di acido picrico alla soluzione acquosa diluita dell'amidofenilsolfurea. In acqua calda si scioglie un poco, e assai nell'alcool. Da questo solvente cristallizza in bellissimi cristalli giallini che fondono a 145°.

Gr. 0,1274 dettero 23,6 cc. di azoto a 21° e 755 mm.

Calcolato: N % 21,21; trovato: N % 21,36.

m.Nitrobenzilidenamidofenilsolfurea



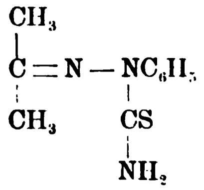
Si forma subito in una massa cristallina giallo-chiara qua[illegible] si aggiunge a una soluzione alcoolica di amidofenilsolfurea l'al[illegible] deide m.nitrobenzoica (in proporzioni equimolecolari) e una goc[illegible] cia di acido cloridrico. Il prodotto, purificato per cristallizzazione dall'alcool, è in cristallini aghiformi gialli, leggerissimi, che fon[illegible] dono a 211°.

Gr. 0,1112 di sostanza dettero 17,4 cc. di azoto a 21° e 757 mm.

Calcolato: N % 18,06; trovato: N % 18,12.

La reazione avviene colla stessa velocità anche per le due aldeidi nitrobenzoiche isomere, e si hanno in ambedue i casi dei composti cristallini, poco solubili in alcool che rappresentano i fenilidrazoni corrispondenti.

Aceton-amidofenilsolfurea

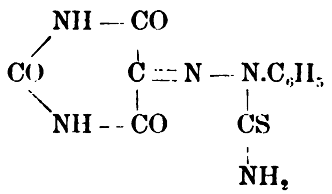


Si ottiene in bellissimi aghi incolori raggruppati a stelle, quando si lascia evaporare spontaneamente una soluzione alcoolica (in presenza di una goccia di acido cloridrico concentrato) di amidofenilsolfurea e di acetone. P. f. 135°. Il prodotto è abbastanza solubile in alcool e in benzolo.

Gr. 0,1671 dettero 29,6 cc. di azoto a 18° e 760 mm.

Calcolato: N % 20,29; trovato: N % 20,30.

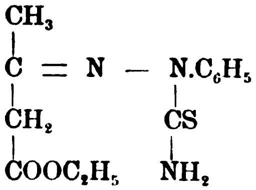
Allossanamidofenilsolfurea.



Alla soluzione acquosa della base si aggiunge la soluzione acquosa di allossana. Una goccia di acido cloridrico concentrato accelera la reazione. Il liquido, scaldando leggermente, si decolora e poi passa al giallo. Col riposo, si separa una sostanza gialla, in cristalli microscopici, leggera, che fonde a 280°.

Gr. 0,1509 dettero 31,2 cc. di azoto a 19° e 758 mm.
Calcolato: N % 24,07; trovato: N % 24,10.

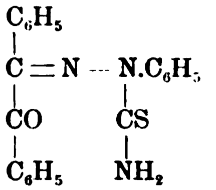
Etere aceto-acetoamidofenilsolfurea.



A due grammi di amidofenilsolfurea sciolta in poco alcool, si aggiunge l'etere aceto-acetico in quantità equimolecolare, e una goccia di acido cloridrico concentrato. Dopo molte ore di riposo si separa un composto bianco, cristallino, insolubile in alcool, che fonde a 142°. La reazione è molto meno pronta che nel caso dell'amidofenilurea.

Gr. 0,2208 di sostanza dettero 29 cc. di azoto a 22° e 759 mm.
Calcolato: N % 15,05; trovato: N % 15,17.

Benzilamidofenilsolfurea.

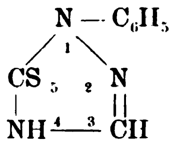


La reazione fu eseguita con quantità equimolecolari di base e di benzile, in alcool, coll'aggiunta di una goccia di acido cloridrico e scaldando all'ebollizione. Per raffreddamento, e col riposo di qualche ora si deposita una sostanza cristallina in parte rossa e in parte bianca. Quest'ultima, per riscaldamento, si trasforma nella prima e il punto di trasformazione è un po' sotto ai 100°. La differente solubilità in alcool permette di separarle: però, eseguendo la reazione a freddo, o scaldando a leggero calore, si ha soltanto il composto bianco. Il quale, dopo essersi trasformato nell'altro, fonde a 185°. Certamente si tratta di una trasformazione di un isomero in un altro perchè il fenomeno avviene senza variazione di peso. Data la costituzione della sostanza, si può supporre che si tratti di due stereoisomeri.

Gr. 0,2636 di sostanza dettero 24 cc. di azoto a 16° e 761 mm
Gr. 0,1881 ossidati con HNO_3 e $KClO_3$, dettero 0,1173 di $BaSO_4$.
Calcolato: N % 11,38; S % 8,91; trovato: N % 10,69; S % 8,89.

Azione dell'acido formico su l'amidofenilsolfurea.

1 fenil 5 solfotriazolone.



Quattro grammi di amidofenilsolfurea furono messi in un palloncino unito a smeriglio ad un refrigerante a bolle, e vi si versarono 12 cc. di acido formico cristallizzabile. La sostanza si scioglie già a freddo. Riscaldando, si nota lo sviluppo di idrogeno solforato. Basta prolungare il riscaldamento per una mezz'ora, perchè si separi, per raffreddamento, una sostanza cristallina, bianca che si scioglie facilmente negli alcali e si riprecipita cogli acidi diluiti. Anche l'acqua all'ebollizione, l'alcool e la benzina alla temperatura ordinaria, la sciolgono un poco. Dal benzolo si lascia cristallizzare in belle lamelle aghiformi, splendenti, incolori, che fondono a 178°; dall'acqua bollente cristallizza in grandi lamine lucenti che riempiono il vaso della reazione e rimangono imbevute del solvente.
Gr. 0,1906 di questa sostanza dettero 39 cc. di azoto a 18° e 758 mm.
Gr. 0,2200 ossidati con $KClO_3$ e HNO_3 dettero 0,2887 di $BaSO_4$.
Calcolato: N % 23,72; S % 18,07; trovato: N % 23,90; S % 18,04.

Che si tratti dell' 1 fenil 5 triazolone isomero a quello ottenuto da Pellizzari facendo agire il pentasolfuro di fosforo sul fenilurazolo, e l'acido formico su la fenilsemicarbazide, si dimostra chiaramente quando si osservi la differenza nei punti di fusione delle due sostanze purificate e la notevole diversità nella loro forma cristallina. Infatti l' 1 fenil 3 triazolone fonde a 189° quando vien cristallizzato dal benzolo, e si presenta in cristallini aghiformi; dall'acqua poi, nella quale è più difficilmente solubile dell'isomero, cristallizza in cristalli minutissimi opachi che si raccolgono come una specie di lana. Naturalmente, trattandosi di due derivati del triazolo è comune la proprietà di avere funzione acida e di sciogliersi per conseguenza negli alcali e di riprecipitare per l'ag-

giunta di un acido. Così è simile la reazione che si ha aggiungendo alla soluzione acquosa dei due solfotriazoloni un po' di solfato di rame (precipitato verde bluastro). Però è notevole il fatto che il cloruro ferrico non dà alcuna reazione col 1 fenil 5 solfotriazolone, mentre che col suo isomero dà un precipitato prima grigio, poi biancastro.

Genova, Laboratorio di Chimica Generale della R. Università. Autunno 1907.

Sopra alcune leghe di argento.

Nota preliminare [1] di E. PANNAIN.

(Giunta l' 11 gennaio 1908).

G. J. Petrenko ha pubblicato un lavoro sulle leghe dell'argento coi metalli del gruppo del ferro (ferro, nichelio, cobalto) (Zeitschr. anorg. Chemie, *53,* pag. 212) i cui risultati sono:

1) fino alla temp. di 1600° il ferro e il cobalto liquidi non si sciolgono nell'argento;

2) il nichelio forma invece con l'argento cristalli misti con meno del 4 % di argento;

3) i regoli contenenti da 0 a 4 % di argento sono perfettamente omogenei, mentre quelli che contengono oltre il 4 % di argento sono in due strati nettamente separati; lo strato superiore è costituito da cristalli misti di argento e nichelio, quello inferiore è di argento quasi puro contenente fino al 0,4 % di nichelio.

Ciò conferma quanto aveva già notato Berzelius (Fremy, Encycl. de Ch., 27, p. 275) e cioè che fondendo parti uguali di argento e nichelio e lasciando raffreddare lentamente il crogiuolo, si ottengono due strati metallici nettamente separati; l'inferiore di argento con poco nichelio, il superiore di nichelio con poco argento.

Di queste leghe mi occupo da qualche tempo non solo per dare un contributo alla loro conoscenza, giacchè esse furono poco studiate, ma anche per constatare se le attuali leghe monetarie di argento (argento e rame) possano essere sostituite convenientemente da altre che, in luogo del rame, contengano il cromo, il co-

[1] Comunicata alla Società chimica di Roma nella seduta del 28 luglio 1097.

balto, il nichelio, il manganese ecc. da soli o insieme ad altri metalli ignobili, compreso lo stesso rame.

Fondendo l'argento con nichelio, cobalto e ferro ho ottenuto risultati analoghi a quelli del Berzelius e del Petrenko.

L'argento e il nichelio, fusi in diverse proporzioni e lasciati raffreddare nello stesso crogiuolo, dànno un culotto metallico in due strati divisibili nettamente per azione meccanica, e lo stesso avviene se si cola la massa fusa in una lingottiera scoperta, nel qual caso si vede manifestamente che i due strati solidificano separatamente. Ma se si cola in una staffa chiusa, dopo aver ben mescolato, e si fa raffreddare rapidamente, si hanno dei verghetti che all'apparenza sembrano omogenei, tanto più che l'azione di una calamita è apparentemente uniforme nei loro diversi punti. Spesso però essi risultano di un nucleo interno di nichelio argentifero ricoperto di uno strato più o meno spesso di argento; talvolta si hanno anche leghe omogenee contenenti argento e nichelio in diverse proporzioni. Queste leghe raramente risultano malleabili; per lo più sono tanto fragili da potersi ridurre in polvere sotto colpi di martello.

Neanche il manganese si allega con l'argento in tutte le proporzioni: fondendo insieme i due metalli e colando la massa in una staffa cilindrica ho ottenuto dei verghetti la cui parte inferiore è una lega di argento con meno del 20 % di manganese, mentre la parte superiore è manganese solo o contenente appena traccie di argento.

Questi risultati, che ho ottenuti da lungo tempo, non li avevo resi noti perchè non davano la soluzione del problema, che mi ero proposto, ma in seguito alla pubblicazione dell'accennato lavoro del Petrenko mi sono deciso a comunicarli.

Poichè le leghe binarie dell'argento col nichelio e col manganese non mi hanno dato i risultati che speravo, ne ho sospeso lo studio, riservandomi di riprenderlo in seguito, ed ho iniziato quello delle leghe complesse di argento, contenenti i predetti metalli insieme ad altri metalli ignobili (Cu , Sn , Zn , Cd , Al ecc.).

Mentre l'argento presenta una certa difficoltà ad unirsi in lega, col cobalto, col nichelio e col manganese la presenza di un terzo metallo rende meno difficile la formazione della lega.

Argento, nichelio e rame, argento, cobalto e rame, argento

manganese e rame, fusi insieme, dànno leghe contenenti i tre metalli in diverse proporzioni, e quelle ricche in argento, con quantità variabili degli altri due metalli, sono bianche, compatte, malleabili, ben pulimentabili e hanno maggior durezza di quelle di argento e rame. Ma la caratteristica delle leghe di argento, nichelio e rame e di argento, cobalto e rame è che presentano proprietà magnetiche pur essendo molto limitata la quantità di metallo magnetico in esse contenuta; talchè, mentre una lega a parti uguali di nichelio e rame non è attirata dalla calamita, le leghe anche ricche d'argento, che contengono parti uguali di rame e di nichelio o anche meno di quest'ultimo metallo, sono attirate manifestamente. Queste proprietà magnetiche si conservano non solo se al nichelio si sostituisce in tutto o in parte il cobalto, ma ancora se al rame si sostituisce in tutto o in parte un altro metallo ignobile.

Queste leghe si preparano per fusione diretta di metalli, conviene però prima fondere o arroventare fortemente il nichelio o il cobalto e poi aggiungere i metalli ignobili e infine l'argento da solo o in lega. È preferibile partire da una lega di nichelio o di cobalto e, quando essa è già liquida, aggiungervi l'argento o una sua lega in massa fusa a parte.

La preparazione di queste leghe presenta una certa difficoltà. Occorre una temperatura sufficientemente elevata altrimenti la massa cola in due parti: una ricca in argento, contenente solo piccole quantità di nichelio e di rame, e l'altra contenente argento in proporzioni variabili intorno al 30 $^0/_0$.

Queste leghe, che ho già brevettate, presentano rilevanti vantaggi di fronte all'attuale lega monetaria. La difficoltà di preparazione — essendo impossibile ottenerla, come quella di argento e rame, fondendo i metalli in un qualunque fornello — esclude la possibilità che venga adoperata dai falsi monetari, mentre le proprietà magnetiche ne rendono facile il riconoscimento e la maggior durezza assicura una più lunga conservazione delle impronte.

Occorre però ripetere le esperienze su grandi quantità di metallo per assicurarsi della omogeneità delle verghe, giacchè, per le leghe monetarie di argento, sono tollerati errori entro i limiti del 3 per mille in più e in meno del titolo legale.

Mi riservo di pubblicare in seguito i risultati ai quali perverrò insieme allo studio completo di questa classe di leghe.

Roma, luglio 1907.

Analisi rapida dei bagni per galvanoplastica.

Nota di E. PANNAIN.

(*Giunta l'11 gennaio 1908*).

La composizione dei bagni, per la galvanoplastica e per l'affinamento elettrolitico del rame, varia assai di frequente, per diverse cause — impurezze degli anodi, densità di corrente, evaporazione del solvente ecc. —: e poichè il risultato di queste operazioni elettrolitiche è strettamente lega o alla composizione del bagno, è necessario assai spesso eseguirne l'analisi, per le opportune correzioni.

I processi proposti per dosare il rame e l'acido solforico libero, nei bagni galvanoplastici — fondati tutti sulla combinazioone di metodi noti, per la determinazione del rame, con la titolazione alcalimetrica dell'acido — non sono molto precisi. La fine della reazione tra l'acido e l'alcali, dovendo essere segnalata dal cambiamento di colore dell'indicatore nel passaggio della soluzione da acida ad alcalina, viene in certo modo ad essere mascherata dalla colorazione del liquido dovuta al rame.

Sia che si usi come indicatore carta al rosso di Congo ([1]), sia che si usi metilorange ([2]) la fine della reazione non è mai ben netta.

Per la determinazione del rame e dell'acido solforico nei bagni galvanoplastici mi servo con vantaggio di un processo risultante dalla combinazione dei due metodi iodometrici per la titolazione del rame e degli acidi liberi, che è di facile applicazione e dà risultati esattissimi, perciò riesce preferibile agli altri, mentre torna assai comodo, perchè richiede una sola soluzione titolata (iposolfito sodico) e l'analisi si esegue sopra una sola presa di saggio senza aver bisogno di eliminare dalla soluzione acida di solfato di rame, mediante apposito trattamento, uno dei due costituenti, per poi dosare l'altro ([3]).

Il processo da me adottato consiste nel determinare il rame

([1]) A. Wogring e J. Kittel, Chem., Ztg., 30, pag. 1300; Neumann, Chem. Ztg., 31, pag. 84.

([2]) W. Edgar Sims, Chem. News, 95, pag. 253.

([3]) Wogring e Kittel, l. c., titolano dapprima con un alcali l'acido libero e poi, per differenza, il rame, precipitandolo con idrogeno solforato e titolando l'acido solforico totale.

dosando, con una soluzione titolata di iposolfito, la quantità di iodo liberatasi per azione di un eccesso di ioduro di potassio sul solfato di rame, secondo l'equazione:

$$2CuSO_4 + 4KI = Cu_2I_2 + 2I + 2K_2SO_4$$

Eseguita questa prima titolazione si determina l'acido libero, dosando con iposolfito la quantità di iodo liberatasi, aggiungendo iodato potassico nella soluzione già servita per la precedente reazione e che contiene l'acido solforico libero e un eccesso di ioduro di potassio.

I bagni per la galvanoplastica contengono in un litro circa 200 grammi di solfato di rame e 50 grammi di acido solforico. Una tale soluzione è sempre meno concentrata di una due volte normale rispetto al solfato di rame e di una normale rispetto all'acido libero.

Diluita quindi in 10 volte il suo volume, si ha una soluzione meno concentrata di una $^{N}/_{5}$ rispetto al rame e di una $^{N}/_{10}$ rispetto all'acido libero. Servendosi per la titolazione di 25 centimetri cubici di una soluzione così diluita si consumeranno intorno a 20 centimetri cubici di soluzione $^{N}/_{10}$ di iposolfito sodico, per la determinazione del rame e poco più per la determinazione dell'acido libero: complessivamente una quantità di iposolfito $^{N}/_{10}$ inferiore a 50 centimetri cubici.

Per l'analisi si opera come segue:

Un determinato volume della soluzione da analizzare si diluisce sino a 10 volumi: 25 cmc. della soluzione così diluita (A) si versano in un matraccio contenente un forte eccesso di ioduro di potassio finamente polverizzato e si titola l'iodo con iposolfito in presenza di salda d'amido, il numero di cmc. della soluzione $^{N}/_{10}$ di iposolfito consumato corrisponderà al rame contenuto nella presa di saggio. Terminata questa prima operazione, si aggiunge una soluzione di iodato potassico e si titola con iposolfito l'iodo liberatosi nella reazione tra ioduro e iodato potassico, in presenza dell'acido libero, la cui quantità corrisponderà al numero di cmc. di iposolfito impiegato in questa seconda titolazione.

Siccome l'analisi viene eseguita sopra la soluzione del bagno diluito fino a 10 volte il suo volume, per il calcolo basterà considerare come normali i cmc. di iposolfito $^{N}/_{10}$ impiegati e, tenendo

conto che nella reazione tra ioduro potassico e solfato di rame un atomo di iodo corrisponde ad una molecola di solfato di rame, mentre nella reazione tra ioduro, iodato e acido solforico, un atomo di iodo corrisponde a mezza molecola di acido solforico, e che l'analisi è stata eseguita sopra 25 cmc. della soluzione diluita, il peso del solfato di rame e dell'acido solforico contenuti in un litro di bagno, si otterrà, moltiplicando il numero di cmc. di soluzione $^{N}/_{10}$ di iposolfito, consumati in ciascuna delle due successive reazioni, rispettivamente per i coefficienti 9,98 (0,2945 $\times$ 40, per il solfato di rame, e 1,96 (0 049 $\times$ 40), per l'acido solforico.

Per il controllo delle operazioni si può eseguire una determinazione complessiva di rame e di acido libero sopra altri 25 cmc. della soluzione diluita (A), in presenza contemporanea di ioduro e iodato. Il numero di cmc. di iposolfito, consumati in questa reazione con tutto l'iodo liberatosi, deve essere uguale alla somma di quelli occorsi precedentemente nelle due singole titolazioni.

La diluizione del liquido da analizzare a 10 volte il suo volume e la quantità (cmc. 25) di liquido diluito sottoposto all'analisi non solo convengono per la semplificazione del calcolo, la quale riesce tanto più necessaria in quanto che negli stabilimenti galvanoplastici la sorveglianza sui bagni non è affidata a dei chimici, ma ad intelligenti operai elettrotecnici, ai quali bisogna però rendere quanto più facile è possibile le operazioni di calcolo; ma ancora per mettersi nelle migliori condizioni di esperienza. Di fatti i risultati che ho ottenuti, operando in tal modo, sono addirittura teorici, e, per il rame, concordano perfettamente con quelli di Gook e Heath (1).

Questi Autori hanno eseguito uno studio molto dettagliato sula determinazione iodometrica del rame e son venuti alla conclusione che questo metodo serve benissimo e dà errori di appena qualche decimo di mg. di metallo, purchè si operi nelle condizioni seguenti:

1° che la quantità di rame da determinare non superi 0,3 gr.;

2° che in 100 cmc. non vi siano piú di 3 cmc. di acido solforico, cloridrico o nitrico (esente di ossido di azoto) concentrato, o 25-50 cmc. di acido acetico al 50 %;

(1) Z. Anorg. Ch., 55, p. 119.

3° che si operi in presenza di un grande eccesso di KJ e cioè 5 gr. per provocare la reazione e gr. 2 a 3, aggiunti verso la fine della titolazione dell'iodo con l'iposolfito.

A chiarimento di quanto ho esposto riporto il seguente esempio:

In un pallone tarato da 200 cmc. si versano 20 cmc. del bagno, si riempie fino al segno e dalla soluzione bene agitata (A) si prelevano 25 cmc. che si fanno reagire con 5 grammi di ioduro potassico finamente polverizzato e si titola con iposolfito $^{N}/_{10}$ l'iodo liberatosi:

iposolfito corrispondente al solfato di rame $S_1 = $ cmc. 20,05.

Terminata questa prima titolazione si aggiunge iodato potassico e si titola come precedentemente:

iposolfito corrisp. all'acido solforico libero: $S_2 = $ cmc. 24,75.

Ad altri 25 cmc. della soluzione diluita A si aggiunge ioduro e iodato potassico e si titola con iposolfito:

iposolfito corrispondente complessivamente al rame e all'acido solforico $S_3 = $ cmc. 44,80

$$S_1 + S_2 = 20,05 + 24,75 = 44,80 = S_3$$

Calcolo del solfato di rame:

$$S_1 \times 9,98 = 20,05 \times 9,98 = \text{gr. } 200,099$$

Calcolo dell'acido solforico:

$$S_2 \times 1,96 = 24,75 \times 1,96 = \text{gr- } 48,510$$

In un litro del bagno sottoposto all'analisi si sono trovati dunque gr. 200,099 di solfato di rame e gr. 48,510 di acido solforico libero. Questo bagno è stato preparato mediante una soluzione di solfato di rame purissimo a determinata concentrazione, titolata poi elettroliticamente, e una soluzione titolata di acido solforico, mescolate in proporzioni tali e diluite in modo che in un litro si trovino gr. 200 di solfato di rame e gr. 48,5 di acido solforico.

L'accordo fra il calcolato e il teorico non potrebbe essere più soddisfacente.

Laboratorio Chimico della R. Zecca, Roma dicembre 1907.

Azione della formaldeide sul sale ammonico dell'etere nitromalonico.

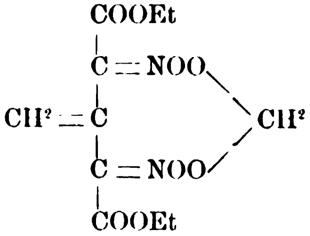
Nota di A. BATTAGLIA.

(Giunta il 31 dicembre 1907).

La formaldeide ha una grande attitudine a reagire con moltissime sostanze. Accennerò ad alcune reazioni che hanno una certa analogia con quelle che ho preso a studiare. Haworth e Perkin ([1]) facendo agire la formaldeide sull'etere malonico ottengono tre prodotti cioè: l'etere metilenmalonico, il propantetracarbossilato di etile e infine il tetrametilentetracarbonilato di etile. Knovenagel ([2]) dall'etere malonico e formaldeide in presenza di piperidina o di dietilamina ottiene l'etere metilendimalonico. Henry ([3]) dal nitrometano ottiene la nitroisobutano glicerina. Sciff ([4]) per azione della formaldeide sull'asparagina ottiene la monometilenasparagina. Pulvermacher ([5]) per azione dell'aldeide formica sull'amide dell'acido ossalico ottiene tre prodotti di condensazione.

Facendo agire l'ammoniaca su di una soluzione di formalina si ottiene l'esametilentetramina alla quale si attribuisce la formola ([6]) $N(CH^2 - N = CH^2)^3$. Infine Cambier e Brochet ([7]) facendo agire a freddo la formaldeide sul cloruro ammonico ottengono acido cloridrico ed una soluzione di exametilenamina.

Ulpiani e Pannain ([8]) facendo agire la formalina sull'etere nitromalonico in presenza di ammoniaca, ottengono un etere al quale attribuiscono la formola



([1]) Proceedings Chem. Soc., 1897-1898, 197, 46.
([2]) Berichte, 1894, 2345.
([3]) Compt. Rend., 121, 210.
([4]) Gazz. chim. ital., *29*, II, pag. 285.
([5]) Berichte, 1893, 955.
([6]) Grassi e Motta, Gazz. chim. ital., *29*, I, pag. 33.
([7]) Compt. rend., 120, 577.
([8]) Gazz. chim. ital., *38*, I, 190.

Cercando di ottenere per altra via lo stesso prodotto ho avuto occasione di riscontrare alcune proprietà che mi sembra siano in aperta contradizione con la formola attribuitagli.

Seguendo in massima le indicazioni date da Ulpiani e Pannain, ho fatto agire su di una soluzione acquosa di sale ammonico dell'etere nitro-malonico una soluzione di formaldeide al 40 %. Nella reazione non si svolgono gas, precipita un olio quasi incolore ed in soluzione si trova ammoniaca, ma non alcool. L'olio convenientemente lavato viene sciolto in alcool assoluto. Da questa soluzione si mette in libertá una sostanza solida bianca che cristallizzata più volte dall'alcool assoluto si presenta sotto forma di bellissimi cristalli trasparenti che possono raggiungere le dimensioni di un centimetro di lato. In soluzione resta un olio incristallizzabile che si decompone spontaneamente.

La sostanza cristallizzata fonde a 46° come indicano Ulpiani e Pannain, è solubilissima in alcool, etere, benzina, acido acetico, ecc., insolubile in acqua ed in soluzione diluita di ammoniaca. Scaldata a b. m. perde formaldeide e si trasforma in un olio rosso che non cristallizza più. Scaldata bruscamente si decompone con leggera esplosione, con KOH svolge ammoniaca; con H^2SO^4 svolge formaldeide.

Analizzata ha dato i seguenti risultati:

I. gr. 0,2985 di sost. hanno dato acqua gr. 0,1536; CO^2 gr. 0,4667
II. » 0,2481 » » » » 0,1260; » » 0,3881
III. » 0,2237 cm^3 di N 18,35. Temp. 15°; press. 755 mm.
IV. » 0,2618 » » 21,10 » 14° » 762 »

Composizione centesimale:

	I	II	III	IV	Calcolato per $C^{16}H^{25}O^{12}N^3$
H	5,72	5,64			5,54
C	42,64	42,66			42,79
N			9,66	9,65	9,36

Ne ho determinato il peso molecolare col metodo criometrico adoperando come solvente il benzolo (abbassamento molecolare 49) ed ho ottenuto i seguenti risultati:

Concentrazione	Abbass. termom.	Coeff. d'abbass.	Peso molecolare
0,6919	0,083	0,1199	434
1,8604	0,225	0,1209	406
4,3834	0,485	0,1095	456
6,3123	0,700	0,1108	442

Calcolato per la formola $C^{16}H^{25}O^{12}N^{3}$: 451

Col metodo ebulliometrico adoperando come solvente l'etere etilico (innalzamento molec. 21,10 ho) ottenuto

Conc.	Inn. term.	Coeff. d'inn.	Peso molecolare
1,910	0,100	0,5235	403

Azione dell'ammoniaca.

Su una soluzione del prodotto fusibile a 46° nell'etere assoluto faccio gorgogliare ammoniaca secca. Dopo poco tempo ottengo un abbondante precipitato bianco cristallino, solubile in acqua ed in alcool. Fonde a 150°. Fatta una determinazione di azoto ho ottenuto i seguenti risultati:

Sost. gr. 0,1846; N cm³ 20. Temp. 10°, press. 758 mm.

Composizione centesimale

	N	Calcolato per $C^7H^{12}O^4N^2$
I	12,70	12,61

Questo composto, sciolto in acqua, precipita con gli acidi, scaldato con idrato di potassio svolge ammoniaca; non è altro che il sale ammonico dell'etere nitromalonico, perchè ha lo stesso punto di fusione, la stessa forma cristallina, si comporta egualmente rispetto agli acidi ed agli alcali, ha la stessa composizione elementare ed infine trattando la sua soluzione acquosa con formalina si ottiene di nuovo il composto fusibile a 46°.

Azione dell'acido nitroso.

Sciolgo gr. 1 dello stesso prodotto p. f. 46° nell'acido acetico ed aggiungo a poco a poco soluzione di nitrito potassico; dopo 24 ore precipito con acqua, estraggo con etere, lavo con acqua ed

ammoniaca, poi con acqua, secco nel vuoto su acido solforico, ottengo così un olio giallo chiaro. Ne determino il °/₀ di azoto.

Sost. gr. 0,3623 cm³ di N 37, temp. 21°, press. 760 mm.

	N	Calcolato per $C^{16}H^{24}O^{13}N^{4}$
I	11,86	11,67

Si è formata dunque una vera nitrosoamina per sostituzione di un NO ad un atomo di idrogeno nella formola della sostanza $C^{16}H^{25}O^{12}N^{3}$.

Azione della dietilamina.

Sciolgo gr. 5,5 di sostanza (p. f. 46°) in etere assoluto, aggiungo 3 cm³ di dietilamina e lascio in bevuta chiusa. Dopo circa 10 minuti il liquido si colora leggermente in giallo chiaro e dopo poco si forma un abbondante precipitato cristallino solubilissimo in alcool ed in acqua.

Cristallizzo tre volte dall'alcool e determino il punto di fusione che è 123°.

Risultati dell'analisi:

I. Sostanza	gr. 0,2144,	acqua gr. 0,1520,	anidr. carbonica		gr. 0,3881.	
II. »	» 0,2078,	» » 0,1457,	»	»	» 0,3573.	
III. »	» 0,2313,	azoto cm³ 20	, temp. 16°,	press.	764 mm.	
IV. »	» 0,2450,	» » 21,5,	» 17°,	»	760 »	

Composizione centesimale

	I	II	III	IV	Calcolato per $C^{11}H^{22}O^{6}N^{2}$
H	7,88	7,80			7,90
C	46,84	46,89			47,44
N			10,27	10,20	10,07

Questa sostanza non è altro che il sale di dietilamina dell'etere nitromalonico. Infatti l'ho potuta preparare semplicemente trattando l'etere nitromalonico con dietilamina.

Determinazione quantitativa del legame doppio (¹).

Metodo di Parker Mc Ilhiney. — Facendo questa ricerca non svela la presenza di alcun legame doppio.

(¹) Journal of the American Chemical Society, 21, 1087.

Azione del bromo.

Facendo agire il bromo in presenza della luce si forma acido bromidrico ed un olio insolubile in etere assoluto, che ripreso con etere comune, si forma una sostanza cristallina che si altera facilmente e della quale ancora non ho completato lo studio.

Dati i risultati dell'analisi elementare ed il comportamento chimico specialmente con l'ammoniaca e con l'acido nitroso, della sostanza fusibile a 46°, mi sembra sia meglio attribuire ad essa la formola seguente

$$\begin{array}{ccccccccc} & & COOEt & & & & COOEt & & \\ & & | & & & & | & & \\ O^2N & - & C & - & CH^2 - NH - CH^2 & - & C & - & NO^2 \\ & & | & & & & | & & \\ & & COOEt & & & & COOEt & & \end{array}$$

Con questa formola si può spiegare la formazione del sale ammonico dell'etere nitromalonico, la formazione del sale di dietilamina, la formazione della nitrosoamina: essa inoltre ci spiega come non si possa svelare la presenza del doppio legame.

Ho cercato di determinare i gruppi ossietilici col metodo di Zeisel (1), ma ho ottenuto dei risultati un poco inferiori al calcolato.

Anche l'azione dell'acido solforico (2) ha fatto svolgere una quantità di aldeide un po' inferiore alla quantità calcolata.

(1) Resoconto 3° Congresso internazionale di Chimica applicata, vol. II, 63 (1898) ecc.

(2) Cloves e Tollens, B., 32, 2841 (1899).

Direttore responsabile

Prof. **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Italia, via Ripetta, 39

Della costituzione di alcuni composti mercurici con cationi complessi.

Nota di VINCENZO BORELLI.

(Giunta il 13 gennaio 1908).

INTRODUZIONE.

Gli ioni complessi risultano dall'unione di una o più molecole neutre con uno o più ioni semplici.

Nella chimica inorganica si hanno numerosissimi esempi di sali aventi anioni complessi, mentre si conosce invece un numero assai limitato di cationi complessi. Oltre all'ammonio:

$$NH_4^{\cdot} = (NH_3)H^{\cdot}$$

noto da lungo tempo, non erano stati descritti, fino a questi ultimi anni, che i cationi metallo-ammoniacali, p. es.:

$$[Co(NH_3)_6]^{\cdots} \qquad \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(H_2O)_2\end{matrix}\right]^{\cdots}$$

ed altri analoghi, nei quali le molecole neutre erano rappresentate da ammine, acqua, CO, NO ecc.; non erano invece conosciuti cationi complessi nei quali le molecole neutre fossero dei sali poco dissociati.

E' alle ricerche di Werner [1] che dobbiamo la conoscenza degli interessanti composti:

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\(SCNAg)\end{matrix}\right](NO_3)_3 \qquad \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\(SCNAg)\end{matrix}\right]Cl_3$$

i quali contengono una molecola di solfocianato d'argento al posto di una molecola di NH_3 del composto esamminico, e dimostrano l'analogia di costituzione tra i composti metallammoniacali ed i sali doppi.

La possibilità dell'esistenza di cationi complessi costituiti dall'unione di uno o più cationi semplici con una o più molecole di sali neutri poco dissociati, per es. di sali insolubili, fu per la prima volta menzionata da Kistiakowsky [2]. Furono però Abegg e Bodländer [3] nella loro memoria sull'elettro-affinità i primi a

(1) Z. f. anorg. ch., *22*, pag. 91 (1899).
(2) Z. f. physik. ch., *6*, pag. 106 (1890).
(3) Z. f. anorg. ch., *20*, pag. 480 (1899).

trattare chiaramente la questione. Secondo essi si debbono formare dei sali con cationi complessi solo nel caso in cui si abbia un composto con anione molto forte e con un catione invece molto debole, di guisa che quest'ultimo tenda ad unire a sè stesso delle molecole neutre per rinforzarsi. Essi accennarono ad es. al sale $2AgNO_3.AgJ$, preparato da Stüremberg, interpretandolo come il nitrato del catione $(Ag_3J)^{\cdot\cdot}$ (dovuto all'unione di una molecola di AgJ a due ioni $Ag^{\cdot}$) e l'esattezza della loro interpretazione fu dimostrata sperimentalmente da K. Hellwig (1). Accennarono ancora ai composti, formati dall'unione di $Hg(CN)_2$ a sali mercurici, che vennero descritti da Prussia (2), ed ammissero in essi l'esistenza di cationi complessi dell'ione $Hg^{\cdot\cdot}$ con la parte neutra $Hg(CN)_2$.

D'altra parte H. Morse (3) dai suoi studi sulla dissociazione dei composti alogenomercurici fu condotto a ritenere che il mercurio avesse bensì la tendenza di formare degli ioni complessi, ma che questi fossero del tipo più semplice possibile, cioè del tipo $(HgX)^{\cdot}$.

Allo scopo di risolvere questa questione e di estendere le nostre conoscenze in questo campo della chimica ancora così poco studiato, venne intrapresa una serie di ricerche su alcuni sali mercurici complessi. I composti del mercurio bivalente, catione poco elettroaffine e che dovrebbe quindi avere una notevole tendenza ad addizionare molecole neutre per formare cationi complessi, si presentavano infatti come molto opportuni per studiare l'azione reciproca tra ioni bivalenti e sali bivalenti più o meno solubili. Era inoltre probabile che si potesse determinare il meccanismo della formazione di questi cationi complessi e che si potessero chiarire molti punti ancora oscuri della teoria dei composti complessi.

Era già noto da tempo che le soluzioni di nitrato mercurico hanno la proprietà di sciogliere delle quantità abbastanza considerevoli di ioduro mercurico e da H. Morse erano state (l. c.) misurate le solubilità di HgJ_2, $HgBr_2$ ed $HgCl_2$ in soluzioni di nitrato mercurico ed acido nitrico. Analogamente era prevedibile, e fu constatata infatti, la solubilità dei composti alogenomercurici

(1) Z. f. anorg. ch., *25*, pag. 157 (1900).
(2) Gazz. chim. ital., *28*, II, pag. 113 (1898).
(3) Z. f. physik. ch., *41*, pag. 709 (1902).

erclorato mercurico, il quale ha di fronte al nitrato il van-
o di dare dei prodotti di idrolisi solubili. Per questo motivo ricerche seguenti venne preferibilmente impiegato il perclo-mercurico, ma si ricorse pure ad altri sali mercurici, quando esentò la convenienza di chiarire le questioni studiate con ne di altri composti.

PARTE I.

Composti col catione $HgCN^{\cdot}$.

'er determinare la costituzione dei sali complessi a cui il ro mercurico dà origine legandosi con altri sali mercurici, ero studiati i composti doppi che esso forma con due sali mente dissociati, il perclorato ed il nitrato mercurico, e con altri sali debolmente dissociati; il cloruro e l'acetato mercurico. icerche sperimentali portarono alla conclusione che la costitu-e di tutti questi composti è perfettamente analoga, che essi ieggono cioè tutti lo stesso catione $HgCN^{\cdot}$ e debbono quindi ır considerati come sali di cianomercurio. In altre parole a sti composti non spettano già le formole doppie:

1° $Hg(ClO_4)_2 . Hg(CN)_2$
2° $Hg(NO_3)_2 . Hg(CN)_2$
3° $HgCl_2 . Hg(CN)_2$
4° $Hg(C_2H_3O_2)_2 . Hg(CN)_2$

ı invece le formole semplici:

1° $HgCN - ClO_4$
2° $HgCN - NO_3$
3° $HgCN - Cl$
4° $HgCN - C_2H_3O_2$

chè tutti si dissociano secondo lo schema:

$$(HgCN)A \rightleftarrows HgCN^{\cdot} + A'$$

Naturalmente il grado di dissociazione varia di molto da un all'altro a seconda dell'elettroaffinità dell'anione e precisamente ultato che, mentre il perclorato ed il nitrato di cianomercurio fortemente dissociati, il cloruro e l'acetato della stessa base ggono un grado di dissociazione di gran lunga minore.

L'ione complesso $HgCN^{\cdot}$ è, in tutti questi composti, molto stabile e la sua dissociazione secondo lo schema:

$$HgCN^{\cdot} \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot} + CN'$$

è straordinariamente piccola.

Venne pure studiato un quinto composto del cianuro mercurico, cioè l'ossicianuro mercurico, e ne risultò che a questo non spetta già la formola $Hg(CN)_2.HgO$, ma invece la formola $(HgCN)_2O$. L'ossicianuro mercurico solido costituisce quindi l'ossido del cianomercurio, il quale disciogliendosi nell'acqua dà origine all'idrato di questa base.

1.° Perclorato di cianomercurio $(HgCN)ClO_4$.

Questo composto, che non è ancora stato descritto, venne preparato concentrando nel vuoto, sull'acido solforico ed alla temperatura ordinaria, una soluzione acquosa concentrata di quantità equimolecolari di perclorato mercurico e cianuro mercurico. I cristalli che si separarono vennero spremuti su di una mattonella porosa, poi seccati su acido solforico: la diminuzione di peso osservata dimostrò che l'acqua contenuta era acqua igroscopica. L'analisi del composto secco diede i risultati seguenti:

I. Gr. 0,6941 di sostanza, sottoposti ad elettrolisi in soluzione nitrica, diedero gr. 0,4272 di mercurio.

II. Gr. 0,7865 vennero ridotti con gr. 0,3 circa d'alluminio in soluzione fortemente alcalina (30 cmc. di idrato sodico doppio normale) e nel filtrato si precipitò il cianogeno mediante nitrato d'argento: si ottennero gr, 0,3267 di AgCN. Si ha quindi:

Calcolato per $(HgCN)ClO_4$: Hg % 61,44; CN % 8,00.

Trovato: Hg % 61,55; CN % 8,08.

Il sale è costituito da piccoli prismi aghiformi, bianchi, trasparenti, molto solubili nell'acqua, ma non deliquescenti, solubili pure nell'alcool etilico.

Le soluzioni di perclorato di cianomercurio non si conservano inalterate; esse subiscono invece una lenta trasformazione nella quale il sale mercurico si riduce in parte a sale mercuroso. Su questa trasformazione, più che il tempo, hanno influenza notevole la concentrazione e principalmente la temperatura,

Una soluzione contenente $^{1}/_{5}$ di gr. mol. di $(HgCN)ClO_4$ fu lasciata a sè alla temperatura ordinaria ed analizzata un mese e mezzo dopo la sua preparazione: 100 cmc. diedero gr. 0,0425 di calomelano: il 0,9 $^{0}/_{0}$ del mercurio contenuto nella soluzione era dunque passato allo stato mercuroso.

La trasformazione è meno lenta nelle soluzioni concentrate; a caldo poi queste si decompongono rapidamente sviluppando anidride carbonica. Le soluzioni bollite contengono, oltre al sale mercuroso, anche ammoniaca, che si svolge quando esse vengono rese alcaline.

L'anidride carbonica e l ammoniaca provengono evidentemente da una decomposizione del residuo cianogeno. Questo, nelle soluzioni di perclorato di cianomercurio, è contenuto essenzialmente sotto forma di ioni complessi HgCN; ora può darsi che, quando la concentrazione di questi ioni raggiunge un determinato valore, avvenga in misura sensibile la reazione:

$$2(HgCN)^{\cdot} = Hg_2^{\cdot\cdot} + C_2N_2$$

può darsi cioè che gli ioni complessi vengono ossidati dal mercurio bivalente che si ridurrebbe a mercurio monovalente. Dal cianogeno allo stato nascente si possono per azione dell'acqua, formare CONH e HCN: il primo darebbe poi, per un'azione ulteriore, anidride carbonica ed ammoniaca, mentre il secondo, reagendo con gli ioni $(HgCN)^{\cdot}$ presenti in eccesso, costituirebbe del cianuro mercurico non dissociato. L'ammoniaca risultante da CONH si legherebbe con l'idrogeno che si mette in libertà in quest'ultima reazione costituendo ioni ammonio che verrebbero neutralizzati dagli anioni ClO_4 rimasti liberi per causa della trasformazione della corrispondente quantità di ioni $(HgCN)^{\cdot}$ in molecole di cianuro mercurico.

Questa spiegazione concorderebbe col fatto che, mentre questa decomposizione avviene con una velocità notevole nel perclorato e nel nitrato di cianomercurio, composti i quali sono notevolmente dissociati, è invece inapprezzabile nel cloruro, nell'acetato e nell'idrossido di cianomercurio, nei quali è molto piccola la concentrazione degli ioni $(HgCN)^{\cdot}$.

Una ossidazione dell'ione cianogeno a spese dell'ione perclorato, che si ridurrebbe a ione clorato, pare meno probabile: analiticamente, per mezzo della reazione dell'iodo pur così sensibile, non si trovarono che tracce di ioni clorato.

Ioni cloro non potevano esser presenti, perchè la soluzione bollita, che conteneva ioni mercurosi, era perfettamente limpida e, dopo l'evaporazione, il residuo era completamente solubile nell'acqua.

Reazioni. — 1° Con l'idrato sodico le soluzioni diluite del sale non precipitano neanche dopo lungo tempo, mentre invece quelle concentrate dànno immediatamente un bel precipitato giallo di HgO. La concentrazione degli ioni $Hg^{\cdot\cdot}$ è quindi così bassa che, solo impiegando soluzioni molto concentrate di perclorato di cianomercurio, si arriva a raggiungere il prodotto di solubilità dell'ossido giallo.

2° Con l'ammoniaca si ottiene immediatamente un precipitato bianco anche dalle soluzioni che non precipitano più con l'idrato sodico; restano limpide solo le soluzioni molto diluite. Queste non precipitano che con l'idrogeno solforato.

3° Col nitrato d'argento non si ha nè formazione di precipitato, nè intorbidamento neanche dopo lungo tempo, il che permette di affermare che la concentrazione degli ioni $CN^{\cdot}$ dev'essere estremamente piccola.

a) *Determinazioni crioscopiche.*

I risultati sperimentali sono riassunti nella tabella I; i valori, che nell'ultima colonna sono dati pel peso molecolare M, furono ottenuti assumendo 1,85 come costante dell'abbassamento molecolare.

TABELLA I.

Soluzione	Gr. $HgCN.ClO_4$ per litro	Mol. $HgCN.ClO_4$ per litro	Abbassamenti del punto di congelamento (Media di 3 determinazioni)	M
1ª	325,5	1	3°,595	167,5
2ª	162,75	0,5	1°,756	171,4
3ª	65,1	0,2	0°,727	165;7

Dall'esame dei numeri ottenuti per le tre soluzioni risulta che il valore del peso molecolare M non va progressivamente decrescendo dalla prima soluzione alla terza, come sarebbe da aspettarsi, poichè con la diluizione aumenta il grado di dissociazione.

Occorre però notare che, secondo le esperienze di R. Abegg [1] e di altri ricercatori, l'abbassamento molecolare non è già espresso da un numero costante, ma va di solito aumentando con la concentrazione ed in misura spesso molto considerevole. Le misure di Morse [2] hanno condotto ad ammettere per soluzioni normali di elettroliti forti, quali l'acido nitrico ed il nitrato mercurico, un abbassamento molecolare eguale approssimativamente a 2,0. Se si accetta tale valore per la soluzione più concentrata di perclorato di cianomercurio (cosa che si è autorizzati a fare poichè si tratta anche qui di un composto fortemente dissociato) e si adotta un valore intermedio tra 2,0 e 1 85 per la 2ª soluzione, si ottengono per M i valori seguenti:

1ª	Soluzione	$M = 181,1$
1ª	»	$M = 178,0$
3ª	»	$M = 165,7$

valori che sono appunto disposti secondo l'ordine decrescente che si osserva di solito nelle soluzioni via via meno concentrate.

Se si confrontano i valori trovati sperimentalmente col valore richiesto dalla formola $HgCN.ClO_4$ ($M = 325,5$) si è condotti a concludere che essi corrispondono ad un composto con formola semplice non solo, ma ancora fortemente dissociato.

E siccome la dissociazione del corpo complesso avviene, come verrà dimostrato in seguito, secondo lo schema:

$$HgCN.ClO_4 \rightleftarrows HgCN^{\cdot} + ClO_4'$$

cioè secondo lo schema degli elettroliti binari, risultano per le tre soluzioni i seguenti gradi di dissociazione:

1ª	Soluzione	(1 mol.)	$\alpha = 0,80$
2ª	»	($^1/_2$ »)	$\alpha = 0,83$
3ª	»	($^1/_3$ »)	$\alpha = 0,97$

Naturalmente questi numeri debbono esser ritenuti soltanto come approssimati, anzitutto perchè l'idrolisi provoca in queste soluzioni un aumento della concentrazione molecolare complessiva, in

(1) Z. f. physik. ch., *15*, pag. 209 (1894).
(2) Z. f. physik. ch., 41, pag. 715 (1902).

secondo luogo perchè i valori adottati per l'abbassamento molecolare sono essi pure soltanto approssimati: essi possono però servire come indice dell'elevata dissociazione del sale complesso.

Dunque, quando le soluzioni contengono quantità equimolecolari di perclorato e di cianuro mercurico, si ha la formazione di un nuovo sale: il perclorato di cianomercurio fortemente dissociato. Cosa avviene però quando uno dei due componenti si trova in eccesso rispetto all'altro? Per risolvere questa interessante questione fu fatta una serie di determinazioni crioscopiche, nelle quali veniva mantenuta costante la concentrazione del perclorato mercurico e si faceva progressivamente variare quella del cianuro.

In una prima determinazione vennero introdotti nell'apparecchio crioscopico 20 cmc. di soluzione $^1/_{10}$ mol. di $Hg(ClO_4)_2$ e ad essi si aggiunse in successive porzioni la quantità corrispondente di cianuro mercurico. I dati sperimentali sono riassunti nella tabella seguente:

TABELLA II.

Gr. $Hg(CN)_2$ aggiunti a 20 cmc. di soluzione $^1/_{10}$ mol. $Hg(ClO_4)_2$	Grammi $Hg(CN)_2$ per 1 litro	Molecole $Hg(CN)_2$ per 1 litro	Abbassamenti del punto di congelamento (Media)	Variazioni	
				Osservate	Teoriche
0,0000			$0^0,529$		
0,0475	2,375	0,0094	$0^0,544$	$+ 0^0,015$	$+ 0^0,017$
0,1899	9,495	0,0377	$0^0,587$	$+ 0^0,058$	$+ 0^0,070$
0,5141	25,705	0,1019	$0^0,702$	$+ 0^0,173$	$+ 0^0,189$

Nella penultima colonna sono segnati gli abbassamenti che le aggiunte consecutive di cianuro mercurico hanno causato rispetto all'abbassamento della soluzione originaria di perclorato; nell'ultima colonna gli abbassamenti che avrebbero dovuto teoricamente esser prodotti dalla sostanza a mano a mano disciolta. Questi vennero calcolati moltiplicando la costante 1,85 per le concentrazioni molecolari del cianuro mercurico che sono date nella 3ª colonna.

L'esperienza precedente non può essere spiegata se non ammettendo che il cianuro mercurico, che si aggiunge ad una soluzione

non troppo concentrata di perclorato mercurico, si combini integralmente con gli ioni $Hg^{\cdot\cdot}$ per costituire due cationi $HgCN^{\cdot}$ secondo lo schema:

$$Hg^{\cdot\cdot} + Hg(CN)_2 \longrightarrow 2HgCN^{\cdot}$$

poichè provoca abbassamenti del punto di congelamento (press'a poco) uguali a quelli corrispondenti alla formazione di una nuova specie di ioni. L'unica altra ipotesi a cui si potrebbe ricorrere, quella cioè che le molecole di cianuro mercurico restassero inalterate accanto alle molecole indissociate $Hg(ClO_4)_2$ ed ai loro ioni, è assolutamente inammissibile, sia per le ragioni già esposte, sia pei fatti sperimentali che verranno citati in seguito.

Le determinazioni crioscopiche precedenti, se concordano con l'ipotesi che al perclorato di cianomercurico spetti la formola semplice $HgCNClO_4$ e che i suoi ioni siano $HgCN^{\cdot}$ e ClO_4', non escludono però che in determinate condizioni non possano esistere delle molecole e degli ioni più complessi.

La legge dell'azione delle masse permette di prevedere che tali complessi, se sono capaci di sussistere, debbono formarsi prevalentemente nelle soluzioni più concentrate, anche perchè in queste condizioni si fa sentire meno l'azione dissociante dell'acqua.

Per risolvere questa questione, che presentava un certo interesse rispetto all'influenza esercitata dalla concentrazione sulla formazione di composti complessi, fu compiuta una nuova serie di determinazioni crioscopische impiegando soluzioni molto più concentrate. I dati sperimentali sono compendiati nella tabella seguente:

TABELLA III.

Gr. $Hg(CN)_2$ aggiunti a 20 cmc. di soluzione 0,7 mol. $Hg(ClO_4)_2$	Grammi $Hg(CN)_2$ per 1 litro	Molecole $Hg(CN)_2$ per 1 litro	Abbassamenti del punto di congelamento (Media)	Variazioni osservate	Variazioni teoriche	
					C = 1,85	C' = 2,3
0,000			4°,823			
0,150	7,50	0,0297	4°,765	— 0°,058	+ 0°,055	+ 0°,068
0,414	20,70	0,0821	4°,740	— 0°,083	+ 0°,152	+ 0°,188
0,655	32,75	0,1299	4°,715	— 0°,108	+ 0°,240	+ 0°,299
1,369	68,45	0,2715	4°,711	— 0°,112	+ 0°,502	+ 0°,624
2,963	148,15	0,5877	4°,884	+ 0°,061	+ 1°,087	+ 1°,352
3,512	175,60	0,6966	5°,000	+ 0°,177	+ 1°,289	+ 1°,602

Nelle ultime due colonne sono calcolate le variazioni che le successive aggiunte di cianuro mercurico avrebbero dovuto causare rispetto al punto di congelamento primitivo della soluzione 0,7 molecolare di perclorato mercurico; i numeri contenuti nella colonna C = 1,85 sono quelli che si ottengono moltiplicando il valore solito della costante di abbassamento molecolare dell'acqua per le concentrazioni-mol. del cianuro (date nella 3ª colonna), quelli invece della colonna C' = 2,3 si ottengono nello stesso modo, ma adottando 2,3 come valore della costante di abbassamento. Questi ultimi si presentano come molto più attendibili: infatti il valore minimo che si possa adottare per la costante alla concentrazione 0,7 mol. di $Hg(ClO_4)_2$ è 2,3 (che è il valore che si otterrebbe per essa nel caso limite in cui il sale fosse completamente dissociato) ed è molto probabile che le aggiunte di un nuovo sale causino in questa soluzione concentrata degli abbassamenti maggiori di quelli richiesti da C = 1,85 (che vale solo per soluzioni diluite).

Dai dati sopra riferiti risulta che l'andamento dell'esperienza nel caso di soluzioni molto concentrate è completamente diverso da quello presentato dalle soluzioni diluite. Infatti le aggiunte successive di cianuro mercurico non causano più degli abbassamenti del punto di congelamento direttamente proporzionali all'aumento

di concentrazione, ma provocano invece da principio delle diminuzioni nell'abbassamento del punto di congelamento (nella tabella sono contrassegnate dal segno —), diminuzioni che sono tanto più considerevoli quanto maggiore è la quantità di cianuro aggiunto. E soltanto quando si è oltrepassato un certo limite che, per l'addizione di cianuro, si ottengono abbassamenti del punto di congelamento maggiori di quelli della soluzione originaria di perclorato mercurico (quelli preceduti dal segno + nella 6ª colonna). Però anche quando i due componenti vengono ad avere la stessa concentrazione non si ha l'abbassamento che si poteva prevedere, ma un abbassamento di gran lunga minore.

Occorre qui tenere presente che dalle misure crioscopiche (pag. 367) si calcolò per la soluzione $^1/_1$ mol. di perclorato di cianomercurio il grado di diminuzione $\alpha = 0{,}80$ e per quella $^1/_2$ mol. il grado di dissociazione $\alpha' = 0{,}83$; la diminuzione della dissociazione con l'ammontare della concentrazione è quindi assai poco sensibile. Nel caso presente si passò dalla concentrazione di 0,7 mol. di $Hg(ClO_4)_2$ alla concentrazione 0,7 mol. $Hg(ClO_4)_2$+0,7 mol. $Hg(CN)_2$, cioè 1,4 mol. di $(HgCN)ClO_4$; quindi si può senza grave errore ritenere che l'influenza esercitata dalla diminuzione del valore del grado di dissociazione non abbia che un' importanza secondaria rispetto alle variazioni dei punti di congelamento. Le variazioni della concentrazione molecolare, che diedero origine al curioso andamento dell'esperienza precedente, non possono trovare la loro causa se non nella formazione di molecole o di ioni più o meno complessi. Non solo, ma dai numeri ottenuti si può fino ad un certo punto prevedere quali complessi si formino.

Si considerino infatti le variazioni della concentrazione molecolare che corrispondono alla formazione dei varii complessi possibili:

						Aumento della conc. mol.
1°	$Hg^{\cdot\cdot} + 2ClO_4'$	$+ Hg(CN)_2$	$\rightleftarrows$	$2HgCN^{\cdot}$	$+ 2ClO_4'$	$= 1$
2°	$Hg^{\cdot\cdot} + 2ClO_4'$	$+ Hg(CN)_2$	$\rightleftarrows$	$Hg_2(CN)_2^{\cdot\cdot}$	$+ 2ClO_4'$	$= 0$
						Diminuz. della conc. mol.
3°	$2Hg^{\cdot\cdot} + 4ClO_4'$	$+ Hg(CN)_2$	$\rightleftarrows$	$Hg_3(CN_2)^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	$+ 4ClO_4'$	$= 1$
4°	$3Hg^{\cdot\cdot} + 6(ClO)_4'$	$+ Hg(CN)_2$	$\rightleftarrows$	$Hg_4(CN)_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$	$+ 6ClO_4'$	$= 2$
5°	$Hg^{\cdot\cdot} + 2ClO_4'$	$+ 2Hg(CN)_2$	$\rightleftarrows$	$Hg_3(CN)_4^{\cdot\cdot}$	$+ 2ClO^{4\prime}$	$= 0$
6°	$Hg^{\cdot\cdot} + 2ClO_4'$	$+ 3Hg(CN)_2$	$\rightleftarrows$	$Hg_4(CN)_6^{\cdot\cdot}$	$+ 2ClO_4'$	$= 0$
7°	$Hg^{\cdot\cdot} + 2ClO_4'$	$+ Hg(CN)_2,$	$\rightleftarrows$	$[Hg_2(CN)_2ClO_4]'$	$+ ClO_4'$	$= 1$
8°	$Hg^{\cdot\cdot} + 2ClO_4'$	$+ Hg(CN)_2$	$\rightleftarrows$	$Hg_2(CN)_2(ClO_4)_2$		$= 2$

Le ultime due equazioni, che dànno le diminuzioni di concentrazione corrispondenti alla formazione di un sale complesso non dissociato o solo parzialmente dissociato, non possono avere, per le considerazioni esposte sopra, che un'importanza secondaria; la 5ª e la 6ª dovrebbero rappresentare gli equilibri nel caso in cui un eccesso di cianuro agisse sul perclorato mercurico e quindi non debbono entrare in gioco nelle presenti condizioni sperimentali; non resta quindi che prendere in esame le prime quattro. Le prime aggiunte di cianuro mercurico provocano una diminuzione nell'abbassamento del punto di congelamento; ad esse deve quindi corrispondere con tutta probabilità la formazione di ioni complessi $Hg_3(CN)_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ o $Hg_4(CN)_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ risultanti dall'unione di uno o più ioni $Hg^{\cdot\cdot}$ con una molecola neutra $Hg(CN)_2$. Questi ioni corrisponderebbero a sali analoghi a quelli studiati da K. Hellwig [1] e formati per l'unione di una o due molecole di nitrato d'argento con una molecola di un sale d'argento insolubile. Hellwig ha infatti confermata l'esistenza allo stato solido dei sali:

$$[Ag_3J](NO_3)_2; \quad [Ag_2J]NO_3; \quad [Ag_2Br]NO_3; \quad [Ag_3CN](NO_3)_2$$

ed ha trovato il nuovo sale $[Ag_3(SCN)](NO_3)_2$.

Nel nostro caso avverrebbe quindi da principio, quando cioè si ha un forte eccesso di ioni mercurici ed una debole concentrazione di cianuro, la terza o la quarta delle reazioni scritte precedentemente. A mano a mano che aumenta poi la concentrazione del cianuro mercurico, deve aumentare pure la tendenza a formare cationi meno complessi dei due scritti precedentemente, a formare per es. $[Hg_2(CN)_2]^{\cdot\cdot}$, ciò che è confermato dal fatto che, con l'aumentare successivo della concentrazione del cianuro mercurico, si ottengono delle diminuzioni sempre meno rilevanti nell'abbasssamento del punto di congelamento. Infine quando il cianuro mercurico si trova già ad una concentrazione notevole rispetto a quella del perclorato (cioè quando in soluzione si viene ad avere press'a poco una molecola del primo per tre del secondo) si invertisce la direzione delle variazioni crioscopiche e non si ottengono più diminuzioni, ma aumenti dell'abbassamento del punto di congelamento: in altre parole, accanto agli ioni complessi, si for-

(1) Z. f. anorg. Ch., *25*, pag. 157 (1900).

mano ioni semplici $HgCN^{\cdot}$ (secondo la prima reazione) malgrado la notevole concentrazione della soluzione. L'andamento dell'esperienza risulta chiaramente dalla curva della fig. 1: in questa si

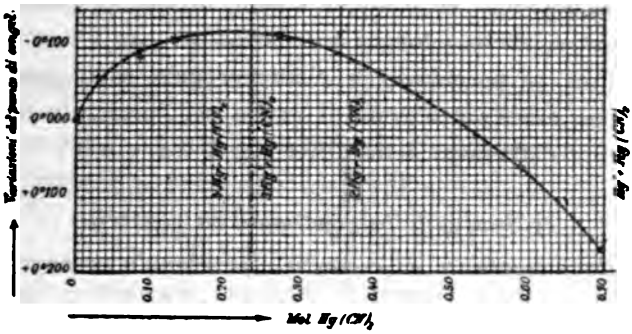


FIG. 1.

sono portate sull'asse delle ascisse le concentrazioni (in gr.-mol. per litro) del cianuro mercurico e sull'asse delle ordinate le variazioni del punto di congelamento subite dalla soluzione primitiva di perclorato mercurico puro, per le successive aggiunte di cianuro mercurico.

b) Conducibilità del perclorato cianomercurio.

Nella tabella seguente sono indicate (nella seconda linea) le conducibilità molecolari Λ_v delle soluzioni di perclorato di cianomercurio (1 mol. $HgCNClO_4$ in V litri d'acqua) misurate a 25° tra elettrodi di platino platinato. Nella terza linea sono segnate le conducibilità equivalenti Λ'_v del perclorato mercurico $\left(\frac{Hg(ClO_4)_2}{2}\right.$ in V litri) determinate da Ley ed Heimbucher (1); nell'ultima linea infine sono segnate le differenza δ tra le conducibilità dei due sali alle rispettive diluizioni.

TABELLA IV.

V (litri)	4	5	8	16	32	64	128	256	512	1024
Λ_v . .	118,6	122,8	133,7	150,7	174,4	201,0	234,6	271,5	310,6	349,9
Λ'_v . .					126,9	145,1	171,0	204,1	247,7	296,9
δ . . .					47,5	55,9	63,6	67,4	62,9	53,0

(1) Inaug. Dissert., Würzburg, pag. 26 (1904).

Le soluzioni di perclorato di cianomercurio si mantengono perfettamente limpide per quanto grande ne sia la diluizione. L'aumento notevolissimo che si osserva nella conducibilità di esse con l'aumentare della diluizione ($\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 175,5$) indica che l'idrolisi è notevole ed è dello stesso ordine di grandezza che nelle soluzioni di perclorato mercurico ($\Lambda'_{1024} - \Lambda'_{32} = 170$). Le conducibilità del perclorato di cianomercurio sono però, a tutte le diluizioni, assai più elevate di quelle del perclorato mercurico, come risulta dall'esame delle differenze δ tra Λ e Λ'.

c) Studio della conducibilità eletttrica delle mescolanze di cianuro e perclorato mercurico.

Se alla soluzione di un sale binario si aggiunge una sostanza che reagisca col sale disciolto per formare un sale complesso si potrà avere, a seconda dei casi, un aumento o una diminuizione della conducibilità. Si avrà un aumento allorchè nella soluzione avverrà un aumento nel numero degli ioni (le variazioni nella mobilità degli ioni non sono di solito così considerevoli da esercitare un'influenza notevole sui risultati di queste esperienze); si avrà invece una diminuizione allorchè avverrà una diminuizione nel numero degli ioni.

Naturalmente queste modificazioni nella conducibilità (in un senso o nell'altro) si faranno sentire soltanto fino a che la sostanza che si aggiunge avrà raggiunta una determinata concentrazione, dipendente dalla natura della reazione che avviene; oltrepassato questo punto per ogni aggiunta ulteriore della seconda sostanza si avrà o la formazione di complessi di altra natura o la coesistenza di essa accanto al sale complesso prima formatosi. Si deve dunque avere in questo punto un brusco cambiamento nell'intensità dell'aumento o della diminuzione della conducibilità, cambiamento che si deve manifestare con un flesso nella curva rappresentante le conducibilità delle mescolanze dei due sali in funzione della concentrazione variabile di uno di essi. Dalla concentrazione rispettiva dei due componenti corrispondentemente a questo flesso si può poi dedurre quali reazioni avvengono fra di essi e quale deve essere la costituzione dei sali che si formano.

Se due sostanze possono poi combinarsi in più rapporti per

dare varie sostanze stabili in soluzione, ad ogni combinazione corrisponderà un flesso nella curva delle conducibilità.

I sali complessi che il cianuro mercurico forma con il perclorato, il nitrato, il cloruro, l'acetato mercurico, ecc., nel caso in cui fossero costituiti dall'unione di due molecole intere dovrebbero, per es., dissociarsi prevalentemente secondo lo schema

$$Hg(ClO_4)_2.Hg(CN)_2 \rightleftarrows Hg_2(CN)_2^{\cdot\cdot} + 2ClO_4'$$

Quindi aggiungendo ad una soluzione diluita di perclorato mercurico fortemente dissociata secondo lo schema

$$Hg(ClO_4)_2 \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot} + 2ClO_4'$$

quantità progressivamente crescenti di cianuro mercurico non si dovrebbero osservare che variazioni molto piccole nella conducibilità della soluzione primitiva di perclorato, poichè il numero degli ioni resterebbe press'a poco costante. La formazione del sale complesso avverrebbe allora secondo lo schema:

$$Hg^{\cdot\cdot} + 2ClO_4' + Hg(CN)_2 \rightleftarrows Hg_2(CN)_2^{\cdot\cdot} + 2ClO_4'.$$

Se invece questi composti complessi avessero la costituzione corrispondente alla formola semplice, dovrebbero essere dissociati, per es., secondo lo schema:

$$HgCN.ClO_4 \rightleftarrows HgCN^{\cdot} + ClO_4'.$$

In tal caso quindi, aggiungendo quantità progressivamente crescenti di cianuro mercurico in una soluzione di perclorato mercurico, si dovrebbero osservare delle variazioni relativamente considerevoli nella conducibilità poichè aumenta il numero degli ioni:

$$Hg^{\cdot\cdot} + 2ClO_4' + Hg(CN)_2 \rightleftarrows 2HgCN^{\cdot} + 2ClO_4'.$$

Non solo, ma in questo caso, quando il cianuro mercurico avesse raggiunta la stessa concentrazione molecolare del perclorato mercurico (o del nitrato, ecc.), si dovrebbe osservare una brusca interruzione nell'aumento della conducibilità, poichè ogni ulteriore aggiunta di cianuro mercurico non potrebbe più portare, come contributo alla conducibilità della soluzione, altro che la piccolissima conducibilità che spetta a questo elettrolita estremamente debole.

Dalle misuure della conducibililà delle mescolanze di cianuro mercurico con perclorato (o con nitrato, ecc.) mercurico non era quindi fuor di luogo attendere molta luce intorno alla intima costituzione di questi sali complessi.

Per queste misure venne adottato il seguente ***procedimento sperimentale***:

In palloncini tarati a tappo smerigliato della capacità di 25 cmc. veniva introdotta una quantità costante di una delle due soluzioni ed un numero di cmc. - dell'altra soluzione - progressivamente crescente da un palloncino all'altro; la mescolanza veniva poi mediante acqua diluita a 25 cmc. Le soluzioni così ottenute venivano lasciate a sè per qualche giorno, affinchè raggiungessero lo stato d'equilibrio: esperienze di controllo dimostrarono però che l'equilibrio si stabilisce in esse rapidamente. Di queste soluzioni si determinarono poi le conducibilità a 25° nel modo ordinario. In una prima esperienza si mantenne costante la concentrazione del cianuro mercurico e si aumentò progressivamente la concentrazione del perclorato, quindi si confrontarono le conducibilità delle mescolanze con le conducibilità delle soluzioni di perclorato mercurico puro. Ne risultò che:

1°) A parità di concentrazione di $Hg(ClO_4)_2$ le prime sono tutte assai più elevate che le seconde: il cianuro mercurico causa quindi un aumento nella conducibilità delle soluzioni di perclorato.

2°) L'aumento di conducibilità prodotto dal cianuro è in principio assai considerevole e va poi attenuandosi gradatamente mentre i due sali tendono a concentrazioni molecolari uguali.

3°) Quando il perclorato mercurico viene a trovarsi in eccesso, le differenze restano pressochè costanti.

Graficamente, l'andamento dell'esperienza sarebbe quindi rappresentato da due curve divergenti nel primo tratto e pressochè parallele in seguito.

In una seconda esperienza venne adottato il procedimento opposto, che risultò assai più opportuno; si mantenne cioè costante la concentrazione del perclorato mercurico e si aumentò progressivamente e regolarmente la concentrazione del cianuro mercurico.

Per questa esperienza venne impiegata una soluzione 0,48 mol. di perclorato mercurico ed una soluzione 0,30 mol. di cianuro mercurico. Le conducibilità specifiche, determinate a 25°, sono raccolte

nella tabella V: nella colonna *d* sono calcolate le differenze percentuali che si sono osservate nelle successive misure rispetto alla conducibilità della soluzione originaria di perclorato mercurico.

TABELLA V.

Cmc. di soluzione di $Hg(CN)_2$ aggiunti a 5 cmc. di soluzione di $Hg(ClO_4)_2$	Gr. equiv. $Hg(ClO_4)_2$ per litro	Gr. equiv. $Hg(CN)_2$ per litro	Mol. $Hg(CN)_2$ per 1 mol. $Hg(ClO_4)_2$	$\varkappa \cdot 10^5$	*d*
0	0,192	0,000	0	1965	5,14
1	»	0,024	0,125	2066	9,26
2	»	0,048	0,250	2147	11,45
3	»	0,072	0,375	2190	13,49
4	»	0,096	0,500	2230	15,67
5	»	0,120	0,625	2273	17,46
6	»	0,144	0,750	2308	18,93
7	»	0,168	0,875	2337	20,10
8	»	0,192	1	2360	20,51
9	»	0,216	1,125	2368	20,87
10	»	0,240	1,250	2375	21,27
11	»	0,264	1,375	2383	21,48
12	»	0,288	1,500	2387	21,48
13	»	0,312	1,625	2387	21,48
14	»	0,336	1,750	2387	21,48
15	»	0,360	1,875	2387	21,48
16	»	0,384	2	2387	21,48
17	»	0,408	2,125	2387	21,48
18	»	0,432	2,250	2387	21,48
19	»	0,456	2,375	2387	21,48
20	»	0,480	2,5	2387	21,48

Dall'esame dei numeri delle ultime due colonne risulta che l'aggiunta del cianuro mercurico provoca degli aumenti notevolissimi nella conducibilità delle soluzioni di perclorato fino a che le concentrazioni dei due componenti raggiungono lo stesso valore (alla concentrazione 0,192 gr. equivalenti, questo aumento è del 20,1 per cento); da questo punto si osservano ancora dei piccoli aumenti (complessivamente 1,4 $^0/_0$) fino a che si vengono ad avere in soluzione press'a poco tre molecole di cianuro per due di perclorato; da quel punto la conducibilità resta assolutamente costante, qualunque sia la quantità di cianuro mercurico che si aggiunga.

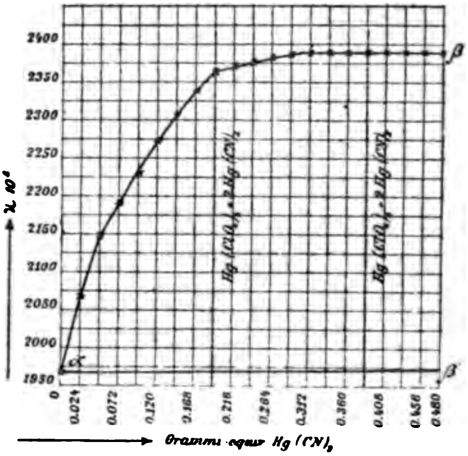


Fig. 2.

Tracciando la curva dell'esperienza si trova in essa dapprima un flesso appena visibile che potrebbe accennare all'esistenza di un composto contenente 1 mol. di $Hg(CN)_2$ per 4 mol. di $Hg(ClO_4)_2$, poi un flesso nettissimo in corrispondenza al punto in cui si ha ugual numero di molecole di perclorato e di cianuro, punto che corrisponde alla formazione del composto $(HgCN)ClO_4$. La curva non diventa però subito parellela all'asse delle ascisse (vedi fig. 2), ma per un certo tratto, quello compreso tra le concentrazioni 0,192 e 0,288, continua ancora a salire in misura molto più limitata per diventare poi perfettamente orizzontale.

La causa di questo fatto è probabilmente la seguente:

Il composto $Hg\langle{}^{CN}_{ClO_4}$ al pari della maggior parte dei sali

complessi, dev'essere decomposto parzialmente nei suoi componenti; nelle sue soluzioni si deve cioè stabilire l'equilibrio:

$$2(HgCN)ClO_4 \rightleftarrows Hg(CN)_2 + Hg(ClO_4)_2 .$$

L'aggiunta quindi di un eccesso di cianuro mercurico sposterà l'equilibrio nel senso della reazione che avviene da destra a sinistra, tenderà cioè ad aumentare la concentrazione del sale doppio e conseguentemente il numero assoluto degli ioni. Quando poi l'eccesso di cianuro sarà divenuto così considerevole da rendere pressochè nulla la decomposizione del sale misto, ogni aggiunta ulteriore di $HgCy_2$ non potrà più causare che delle variazioni di conducibilità inapprezzabili. Assai interessante è il confronto tra la curva $\alpha\beta$ delle conducibilità delle soluzioni di perclorato di cianomercurio e la retta $\alpha\beta'$, che rappresenta la somma delle conducibilità parziali del perclorato mercurico e del cianuro mercurico alle relative concentrazioni; le due linee dovrebbero coincidere quando tra i due sali non avvenisse alcuna reazione, ma essi (e i loro ioni) restassero inalterati gli uni accanto agli altri nella soluzione comune.

d) *Numeri di trasporto.*

Le esperienze precedenti dimostrano che al perclorato di cianomercurio in soluzione non troppo concentrata spetta la formola semplice $HgCNClO_4$ e che esso è fortemente dissociato in due ioni: tutto poi ci lascia prevedere che questi due ioni devono essere $HgCN^{\cdot}$ e ClO_4'.

La dimostrazione assoluta del fatto non può però essere data che dalla determinazione dei numeri di trasporto, poichè solo in questo modo si può accertare se il cianogeno si dirige veramente verso il catodo e non verso l'anodo, come dovrebbe avvenire quando esso funzionasse da anione. Non solo, ma se il cianogeno è realmente legato al mercurio nel catione complesso $HgCN^{\cdot}$, dovranno nello stesso tempo andar via dalla soluzione anodica pesi di mercurio e di cianogeno che stiano fra di loro nel rapporto dei pesi molecolari di Hg e CN.

Le esperienze che seguono sono perfettamente d'accordo con le previsioni e dimostrano in modo indubbio che il perclorato di cianomercurio è dissociato secondo lo schema:

$$HgCNClO_4 \rightleftarrows HgCN^{\cdot} + ClO_4'$$

Il meccanismo dell'elettrolisi è quindi il seguente: L'elettricità negativa viene portata all'anodo dagli ioni ClO_4', questi perdono ivi la loro carica e svolgono ossigeno secondo la solita reazione degli anioni acidi.

L'elettricità positiva viene portata al catodo per la massima parte dagli ioni complessi $HgCN^{\cdot}$ ed in piccola parte anche dagli ioni $H^{\cdot}$ (esistenti in soluzione ad una concentrazione non trascurabile per causa dell'idrolisi) e dagli ioni $Hg^{\cdot\cdot}$, la cui concentrazione è piccolissima (come si deduce dalle reazioni accennate a pag. 366). Al catodo, trovandosi presenti tre specie di ioni $HgCN^{\cdot}$, $H^{\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, si depositeranno da principio quelli che hanno un potenziale di scarica meno elevato. Ora gli ioni $Hg^{\cdot\cdot}$ hanno una tendenza a scaricarsi molto più notevole che non gli ioni $H^{\cdot}$ ed inoltre, per le ragioni così lucidamente esposte da Abegg e Bodländer nella loro teoria della elettroaffinità [1], devono avere un potenziale di scarica assai più basso che non i cationi monovalenti $HgCN^{\cdot}$: essi devono quindi scaricarsi sull'elettrodo a preferenza degli altri. Siccome si impiegarono debolissime intensità di corrente, la velocità con la quale viene la reazione:

$$HgCN^{\cdot} + \oplus\ominus = Hg^{\cdot\cdot} + CN'$$

bastava a mantenere in prossimità dell'elettrodo un numero di ioni $Hg^{\cdot\cdot}$ sufficiente per sopperire al passaggio della corrente e quindi non si scaricarono che tali ioni, mentre gli ioni CN' andavano a legarsi agli ioni $H^{\cdot}$ per formare acido cianidrico non dissociato.

Una conferma della verità di questa ipotesi la si ha in un altro fatto che si osservava nell'elettrolisi. Se si scaricassero gli ioni $HgCN^{\cdot}$ e solo secondariamente questi si decomponessero con formazione di CN allo stato non elettrico, si dovrebbe avere al catodo produzione di dicianogeno o di paracianogeno. Ora non fu mai osservata la formazione di questi composti, mentre invece nello spazio catodico si sente, principalmente verso la fine dell'elettrolisi, un odore intenso di acido cianidrico.

Disposizione sperimentale. — Per la determinazione dei nu-

[1] Z. f. anorg. Ch., *20*, pag. 475 (1899).

meri di trasporto del perclorato di cianomercurio fu adoperato l'apparecchio rappresentato nella figura 3.

È costituito da due tubi ad *U* perfettamente uguali; uno dei due lati è più lungo dell'altro e si allarga alla parte superiore in una camera, funzionante da camera anodica *A* o catodica *C*, la quale è chiusa da un coperchio smerigliato che si prolunga in un tubo sottile. Questo tubo viene mantenuto aperto acciocchè da esso si possano svolgere i gas che si formano durante l'elettrolisi: esso serve inoltre al passaggio del filo dell'elettrodo. Siccome le elettrolisi vennero effettuate tra elettrodi di platino, si aveva,

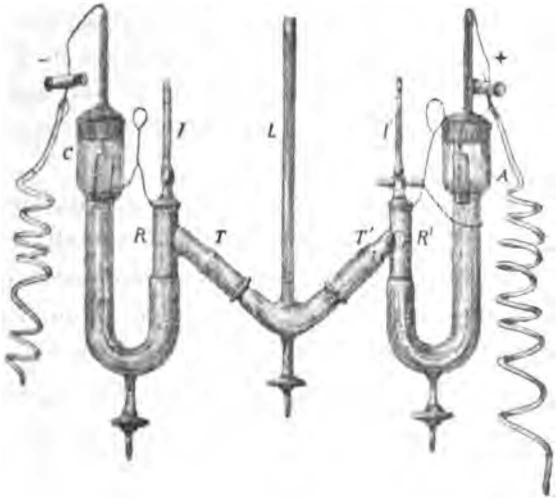


Fig. 3.

tanto all'anodo quanto al catodo, una diminuzione della concentrazione della soluzione e conseguentemente si formava in questo spazio uno strato di liquido meno denso; essendo gli elettrodi collocati alla stessa altezza e venendo le due soluzioni più leggere a formarsi nei punti piú elevati, era così evitato ogni pericolo di diffusione e di rimescolamento del liquido, come conseguenza delle variazioni di densità.

I rami più corti dei due tubi ad *U* portano saldati lateralmente i due tubi *T T'* leggermente conici e smerigliati internamente, i quali servono ad unire lo spazio anodico e lo spazio catodico dell'apparecchio alla parte mediana.

La comunicazione delle parti laterali colla parte media può, a

volontà dello sperimentatore, esser mantenuta o venir interrotta mediante i due robinetti *R* ed *R'*: questi sono costituiti da tubi di vetro leggermente conici lunghi 4 cm., muniti lateralmente di un foro della superficie di 0,6 cm^2 circa, e prolungantisi al disopra in uno stretto tubo che porta saldate due piccole bacchettine di vetro a fine di renderne agevole la rotazione.

La parte media porta saldato il lungo tubo *L* destinato a metterla in comunicazione con l'atmosfera e nello stesso tempo a sostenere tutto l'apparecchio durante l'esperienza. La parte anodica, la media e la catodica sono tutte munite in basso di un robinetto, mediante il quale possono esser vuotate separatamente al termine dell'esperienza. I robinetti, al pari delle chiusure in *T* e *T'*, venivano tutti unti leggermente con vasellina, sia per assicurarne la perfetta tenuta, sia per poterli girare facilmente senza scuotere l'apparecchio.

Gli elettrodi si trovano alla distanza di 45 cm. circa; il diametro dei tubi dell'apparecchio varia secondo i punti da 9 a 15 mm.

Fissato l'apparecchio ad un sostegno e riempitolo di soluzione, si chiudevano, mediante capucci di gomma, i tubi *L, I, I'* ed i robinetti inferiori; immersolo quindi in un bagno d'acqua, lo si inseriva in un circuito di corrente assieme ad un milliamperometro, ad una resistenza regolabile e ad un voltametro ad argento: come sorgente di elettricità veniva impiegata una batteria di accumulatori.

Quando l'elettrolisi era durata un tempo sufficiente, si giravano i robinetti *R* ed *R'*: si interrompeva così la corrente e restava pure eliminato ogni pericolo di rimescolamento delle soluzioni. Si toglieva quindi l'apparecchio dal termostato, lo si asciugava accuratamente e si raccoglieva entro un matraccio a tappo smerigliato, previamente tarato, la soluzione mediana. Si staccavano poi le varie parti dell'apparecchio e si pesava la camera anodica colla soluzione in essa contenuta; essendo stato determinato prima dell'esperienza il peso della camera vuota, si otteneva per differenza il peso del liquido. Siccome però le variazioni di concentrazione venivano riferite a volumi uguali di soluzione, si determinavano ancora le densità della soluzione originaria e di quella anodica pesandone 10 cmc. misurati mediante una pipetta controllata. Si raccoglieva tutta la soluzione anodica in un pallone tarato, vi si

aggiungevano le acque di lavatura della camera e dell'elettrodo, si portava a volume ed in parti aliquote della soluzione complessiva si dosavano il mercurio ed il cianogeno: il primo elettroliticamente da soluzione nitrica, il secondo sotto forma di cianuro d'argento.

Per controllo si determinava ancora la quantità di mercurio che si depositava sul catodo durante l'elettrolisi ed inoltre il peso del mercurio che era passato allo stato mercuroso nella soluzione catodica pel contatto del composto mercurico col mercurio dell'elettrodo.

I. Esperienza. — Venne elettrolizzata alla temperatura ambiente una soluzione $^1/_5$ mol. di $HgCNClO_4$ con una corrente di 96 volta e 0,04 ampère. L'intensità si mantenne a lungo costante; verso la fine dell'esperienza cadde però abbastanza rapidamente a 0,012 ampère e cominciò contemporaneamente a svilupparsi al catodo qualche bolla di gas (idrogeno scaricantesi per la forte diminuzione della concentrazione del mercurio): l'elettrolisi venne allora interrotta. La durata complessiva fu di 120'; nel voltametro si depositarono gr. 0,2722 di argento.

L'anodo restò perfettamente pulito. Al catodo, oltre a belle goccioline lucenti di mercurio, si formò pure qualche po' di una sostanza grigio-biancastra insolubile che si andava a mano a mano staccando dall'elettrodo e raccogliendo al fondo (sale mercuroso probabilmente). La soluzione catodica conteneva tracce di sale mercuroso e mandava un odore molto netto di acido cianidrico: quella anodica era invece del tutto inodora.

Ecco riassunti i dati sperimentali:

Volume della soluzione mediana cmc. 11,37: dall'analisi risultò che durante l'elettrolisi la concentrazione non era rimasta del tutto inalterata; eran migrati gr. 0,0029 di mercurio e gr. 0,00038 di CN quantità che vanno quindi aggiunte alle perdite anodiche.

Il volume della soluzione anodica era di cmc. 27,41; la soluzione venne diluita a 100 cmc. e di questa si fecero due porzioni: una di 40 e l'altra di 60 cmc. La prima, sottoposta ad elettrolisi, lasciò separare gr. 0,4053 di mercurio: dalla seconda vennero ottenuti gr. 0,4052 di AgCN.

Nell'intera soluzione anodica erano quindi contenuti, dopo l'elettrolisi, gr. 1,0133 di Hg e gr. 0,13126 di CN; mentre prima in questo stesso volume di soluzione si avevano rispettivamente

gr. 1,0964 di Hg e gr. 0,14275 di CN. Si ebbe quindi una perdita di gr. 0,0831 di mercurio e gr. 0,01149 di CN; aggiungendovi la piccola diminuzione verificatasi nella soluzione mediana, risulta che dall'anodo migrarono verso il catodo gr. 0,0860 di Hg e gr. 0,01187 di CN.

Il fatto che i due rapporti $\frac{0,086}{0,01187} = 7,24$ e $\frac{Hg}{CN} = 7,68$ sono pressochè uguali, dimostra che mercurio e cianogeno migravano assieme uniti sotto forma del catione HgCN·; teoricamente si sarebbe dovuto trovare una perdita anodica di gr. 0,0112 di CN.

La soluzione catodica venne trattata con un eccesso di cloruro sodico, il precipitato di Hg_2Cl_2 venne raccolto su filtro assieme a a quel po' di sale insolubile biancastro che si era formato al catodo. Si ottennero gr. 0,0563 di sale mercuroso corrispondenti a gr. 0,0478 di mercurio (ammettendo che tutto il precipitato fosse Hg_2Cl_2). Di questo una metà, cioè gr. 0,0239, si eran formati pel passaggio di $Hg^{\cdot\cdot}$ ad $Hg_2^{\cdot\cdot}$: aggiungendo quindi questa quantità di mercurio a quella depositatasi sul catodo (gr. 0,2256) si trova che il peso di mercurio scaricato è uguale a gr. 0,2495, cioè molto vicino al peso del mercurio (gr. 0,2522) corrispondente alla quantità d'argento depostasi nel voltametro: la piccola differenza in meno è da attribuire alla scarica d'idrogeno nell'ultimo periodo dell'ettrolisi.

Riassumendo si ebbe:

Perdita anodica = gr. 0,0860 di Hg + gr. 0,0112 di CN = gr. 0,0972 HgCN·

Perdita totale = 0,2522 di Hg + gr. 0,03288 di CN = gr. 0,28508 HgCN·

Quindi il numero di trasporto dell'ione HgCN· rispetto a ClO_4' è dato dal rappporto $\frac{0,0972}{0,28508} = 0,341$: numero che dev'essere però un po' minore del vero perchè, a cagione dell'idrolisi, un po' di elettricità positiva venne pure trasportata dagli ioni H·

2ª *Esperienza.* — Venne pure elettrolizzata una soluzione 1/2 molecolare di perclorato di cianomercurio con una forza elettromotrice di 96 volta ed una intensità di 0,40 ampère. Questa, dopo essersi mantenuta a lungo costante, scese abbastanza rapidamente a 0,022 ampère; allora s'interruppe l'elettrolisi: durata comples-

siva 100'. La formazione di sale insolubile al catodo fu appena percettibile, l'odore di acido cianidrico era al contrario marcatissimo.

Dall'analisi della parte mediana risultò che non si era avuta la benchè minima variazione di concentrazione.

Il volume della soluzione anodica era di 27,68 cmc.: essa venne mediante le acque di lavatura diluita a 100 cmc. e quindi divisa in due porzioni. La prima (corrispondente a 11,072 cmc.) diede gr. 0,4106 di mercurio, la seconda (corrispondente a 16,608 cmc.) grammi 0,4128 di AgCN: quindi la perdita anodica complessiva fu di grammi 1,1072 — 1,0265 = gr. 0,0807 di Hg e di grammi 0,14416 — 0,1337 = gr. 0,01046 di CN. Il rapporto $\frac{0,0807}{0,01046}$ è = 7,71 e coincide quasi perfettamente con quello $\frac{Hg}{CN} = \frac{200}{26,04} = 7,68$; dall'anodo migrarono dunque quantità equivalenti di mercurio e di cianogeno.

Nel voltametro vennero deposti gr. 0,2591 di argento, sul catodo gr. 0,2190 di mercurio. Dalla soluzione catodica si ottennero gr. 0,0479 di calomelano, corrispondenti a gr. 0,0407 di mercurio; quindi durante l'elettrolisi vennero scaricati complessivamente gr. $0,2190 + \frac{0,0407}{2}$ = gr. 0,2394 di mercurio.

Riassumendo si ebbe:

Perdita anodica = gr. 0,0912 di HgCN

» complessiva = » 0,27136 »

$$\text{Numero di trasporto di HgCN}^{\cdot} = \frac{0,0912}{0,27136} = 0,336.$$

E facendo la media col risultato ottenuto nella 1ª esperienza (0,341) si può concludere che il numero di trasporto del catione $HgCN^{\cdot}$ rispetto all'anione ClO_4' in soluzione di media concentrazione ($^1/_5$ mol. $HgCNClO_4$ per litro) ed alla temperatura ambiente (20° circa) è uguale a 0,338 (non tenendo calcolo però dell'idrolisi).

2° Nitrato di cianomercurio $(HgCN)NO_3$.

Fu preparato per la prima volta da Apjohn [1] ed in seguito da Prussia [2]: entrambi però gli attribuirono la formola $Hg(NO_3)_2$.

(1) Phil. Mag. Ann., *9*, pag. 401.

(2) Gazz. chim. ital., *28*, II, pag. 115 (1898).

$.Hg(CN)_2$ e si accontentarono di descriverne la preparazione ed i caratteri fisici e chimici più salienti.

Fu da me preparato mescolando poco a poco del cianuro mercurico, finemente polverizzato, con la quantità equivalente di nitrato mercurico sciolto in poca acqua leggermente acida per acido nitrico ed aggiungendo poi la quantità di acqua sufficiente per ottenere la soluzione completa del sale. La soluzione venne concentrata sull'acido solforico: si separarono ben presto degli ammassi mammellonari e dendriformi di cristalli bianchi, che vennere raccolti ed asciugati su mattonella porosa prima all'aria e poi sull'acido solforico. Il composto era assolutamente puro, come risulta dalle analisi seguenti:

I. Gr. 0,5269 di sostanza diedero grammi 0,3659 di mercurio.

II. Gr. 0,5930 diedero grammi 0,4115 di mercurio.

III. Gr. 0,5761 di sostanza sciolti in 120 cmc. d'acqua circa, ed alcalinizzati con 30 cmc. di soda caustica doppio normale, vennero trattati con gr. 0,25 di alluminio: nella soluzione filtrata si dosò il cianogeno col metodo di Volhard. Vennero impiegati 19,95 cmc. di soluzione $^N/_{10}$ di $AgNO_3$.

	Trovato			Calcolato per $HgCN.NO_3$
	I	II	III	
Hg %	69,44	69,40	—	69,43
CN »	—	—	9,02	9,04

Reazioni. — Con l'idrato sodico le soluzioni diluite non danno precipitato neanche dopo lungo tempo, quelle di media concentrazione danno un debole precipitato giallo, ma solo col tempo (ad es. una soluzione $^1/_{16}$ molecolare trattata con idrato sodico resta perfettamente limpida; solo dopo alcuni minuti si incomincia ad avere un leggero intorbidamento che va gradatamente aumentando fino a dar luogo, dopo qualche ora, alla separazione di un po' di HgO: le soluzioni contenenti $^1/_{10}$ di molecola per litro si intorbidano già dopo qualche istante), in fine quelle concentrate dànno immediatamente un bel precipitato giallo. Se si pensa che le soluzioni $^1/_{100}$ mol. di cloruro mercurico, sostanza che pure è pochissimo dissociata, precipitano ancora subito con l'idrato sodico, si viene ad avere un'idea della debolissima concentrazione che gli ioni Hg debbono avere nel nitrato di cianomercurio. Lo stesso si è co

dotti a concludere pel comportamento di queste soluzioni verso i solfocianati alcalini.

Come già si è visto pel perclorato di cianomercurio, anche qui le soluzioni, che non si alterano più con l'idrato sodico, precipitano ancora con l'ammoniaca, e quelle che restano limpide in presenza di NH_3 dànno ancora un precipi.ato con l'idrogeno solforato.

Col nitrato d'argento le soluzioni anche concentrate restano limpide, quindi la concentrazione degli ioni CN' è debolissima.

Anche le soluzioni di nitrato di cianomercurio subiscono una trasformazione più o meno rapida e profonda a seconda della concentrazione e della temperatura. Si forma anche in questo caso del sale mercuroso e dell'ammoniaca e si ha contemporaneamente sviluppo di anidride carbonica (il fatto è percettibile solo quando si fa avvenire la decomposizione rapidamente mediante il riscaldamento). Trattandosi di un composto la cui costituzione è perfettamente analoga a quella del perclorato di cianomercurio ed il cui grado di dissociazione è pure assai elevato, si può spiegare la sua decomposizione in modo identico a quello ammesso per le soluzioni di perclorato. Anche in questo caso non si riuscì analiticamente a constatare che la formazione di una quantità assai piccola di ioni nitrito, il che escluderebbe che la decomposizione avvenga, almeno prevalentemente, per l'ossidazione del CN a spese degli ioni nitrato.

La decomposizione però non è completa neanche dopo qualche ora di riscaldamento; accanto al sale mercuroso esiste ancora una quantità più o meno rilevante di mercurio bivalente e di cianogeno inalterato: il residuo che si ottiene dopo la evaporazione è solubile nell'acqua.

a) *Misure crioscopiche.*

I dati sperimentali sono contenuti nella tabella VI; nel calcolo del peso molecolare M si adottò per la costante di abbassamento molecolare il valore 1,85.

TABELLA VI.

Soluzione	Gr. $HgCN.NO_3$ per litro	Abbassamenti del punto di congelamento (Media)	M
Prima	57,62	0^0,669	159,4
Seconda . . .	26,81	0^0,365	146,1

I valori trovati per M corrispondono non già ad un sale complesso $[Hg(CN)_2.Hg(NO_3)_2]$, ma bensì ad un composto semplice $HgCN.NO_3$ profondamente dissociato. La dissociazione avviene secondo lo schema degli elettroliti binari, quindi il grado di dissociazione è uguale a 0,81 per la prima soluzione ($^1/_5$ mol. $HgCN.NO_3$); 0,97 per la seconda soluzione ($^1/_{10}$ mol. $HgCN.NO_3$).

Questi numeri sono inferiori a quelli trovati pel perclorato di cianomercurio, cosa d'altronde prevedibile poichè, trattandosi di composti con anioni molto elettropositivi e col catione HgCN debolissimo, la capacità di dissociarsi dipende esclusivamente dall'anione e quindi la dissociazione dev' essere più profonda per il perclorato che non per il nitrato.

I numeri trovati sono indubbiamente più alti di quelli che dovrebbero esprimere il vero grado di dissociazione e ciò per causa dell'idrolisi: ad ogni modo sono una prova del notevole grado di dissociazione spettante alle soluzioni del nitrato di cianomercurio.

b) Conducibilità del nitrato di cianomercurio.

Le conducibilità delle soluzioni contenenti 1 gr.-molecola di $(HgCN)NO_3$ sciolta in V litri d'acqua vennero determinate tra elettrodi di platino platinato alla temperatura di 25° C.

TABELLA VII.

V (litri)	5	10	16	32	64	128	256	512	1024
	112,4	131,4	145,5	168,9	198,5	232,7	270,8	309,8	348,9

È opportuno notare che, mentre le soluzioni di nitrato mercurico quando vengono diluite precipitano per separazione di sali basici e solo si mantengono limpide se è presente un forte ec-

cesso di acido, quelle di nitrato di cianomercurio si mantengono perfettamente limpide per quanto grande sia la diluizione, senza che occorra la presenza di acido libero. È questa una delle tante prove che il nitrato mercurico non si trova già sciolto tal quale accanto al cianuro mercurico, ma che si lega con questo per costituire un nuovo sale, strutturalmente diverso.

Dall'elevato valore della differenza:

$$\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 180$$

si deduce che l'idrolisi è in questo composto molto rilevante: per il perclorato di cianomercurio si era trovato:

$$\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 175,5$$

un valore cioè press'a poco uguale.

c) Conducibilità delle mescolanze di nitrato mercurico e cianuro mercurico.

Venne impiegata una soluzione 0,48 mol. di nitrato mercurico, contenente un eccesso di acido nitrico (1,10 mol. invece di 0,96 mol.) acciocchè si mantenesse limpida anche quando veniva diluita. Si introdussero 5 cmc. di questa soluzione nelle solite boccettine, vi si aggiunse un numero, crescente da 0 a 20, di cmc. di soluzione 0,30 mol. di cianuro mercurico e si diluì a 25 cmc. mediante acqua. Tutte le soluzioni rimasero perfettamente limpide e dopo alcuni giorni ne furono determinate le conducibilità.

I dati sperimentali sono riassunti nella tabella VIII: nella penultima colonna sono calcolate le differenze *d* ($^0/_0$) tra le conducibilità delle singole soluzioni e quella originaria di nitrato mercurico.

TABELLA VIII.

Cmc. di soluz. di $Hg(CN)_2$ aggiunti a 5 cmc. di soluz. di $Hg(NO_3)_2$	Gr. equiv. $Hg(NO_3)_2$ per litro	Gr. equiv. HNO_3 per litro	Gr. equiv. $Hg(CN)_2$ per litro	Mol. $Hg(CN)_2$ per 1 Mol. $Hg(NO_3)_2$	$\chi \cdot 10^5$	d
0	0,192	0,028	0,000	0	2523	
1	»	»	0,024	0,125	2602	3,13
2	»	»	0,048	0,250	2670	5,83
3	»	»	0,072	0,375	2724	7,97
4	»	»	0,096	0,500	2772	9,87
5	»	»	0,120	0,625	2817	11,65
6	»	»	0,144	0,750	2853	13,08
7	»	»	0,168	0,875	2888	14,47
8	»	»	0,192	1 —	2918	15,66
9	»	»	0,216	1,125	2934	16,29
10	»	»	0,240	1,250	2945	16,73
11	»	»	0,264	1,375	2954	17,08
12	»	»	0,288	1,500	2961	17,36
13	»	»	0,312	1,625	2961	17,36
14	»	»	0,336	1,750	2961	17,36
15	»	»	0,360	1,875	2961	17,36
16	»	»	0,384	2 —	2961	11,36
17	»	»	0,408	2,125	2961	17,36
18	»	»	0,432	2,250	2961	17,36
19	»	»	0,456	2,375	2961	17,36
20	»	»	0,480	2,5	2961	17,36

L'andamento dell'esperienza è in questo caso perfettamente analogo a quello osservato per le miscele di perclorato mercurico (concentrazione costante) e di cianuro mercurico (concentrazione

progressivamente crescente). Si hanno da principio dei notevoli aumenti rispetto alla conducibilità della soluzione originaria: ma non appena la concentrazione molecolare del cianuro diventa uguale a quella del nitrato, non appena cioè tutto il nitrato mercurico è stato trasformato in nitrato di cianomercurio, si osserva una diminuzione brusca in questi aumenti di conducibilità. Anche qui, come già nel caso delle soluzioni di perclorato e cianuro, non si passa direttamente dalle variazioni notevoli di conducibilità a variazioni nulle, ma si ha uno stadio intermedio in cui si osservano ancora dei piccoli aumenti.

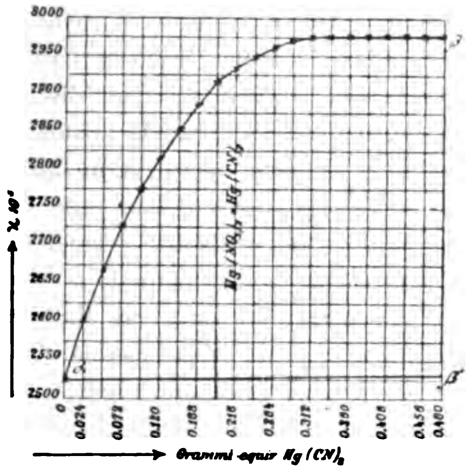


Fig. 4.

Nella rappresentazione grafica dei valori si osserva nella curva $\alpha\beta$ (v. fig. 4) un flesso nettissimo nel punto corrispondente alla formazione del composto HgCN . NO_3; di qui si passa gradatamente al tratto orizzontale in cui la conducibilità resta costante, malgrado l'aumento considerevole della concentrazione del cianuro mercurico.

Molto istruttivo è il confronto di questa curva con la retta $\alpha\beta'$ che rappresenta la somma delle conducibilità parziali della soluzione di nitrato mercurico e del cianuro mercurico, ossia l'andamento che si avrebbe qualora il cianuro non provocasse la formazione di nuove specie ioniche.

Applicando in questo caso le considerazioni fatte per le mescolanze di perclorato e cianuro mercurico si arriva alla conclu-

sione che il nitrato mercurico viene dal cianuro mercurico trasformato in un nuovo composto: il nitrato di cianomercurio $HgCN.NO_3$ il quale è fortemente dissociato secondo lo schema:

$$HgCN.NO_3 \rightleftarrows HgCN^{\cdot} + NO_3'.$$

Numeri di trasporto.

Per queste esperienze venne impiegato l'apparecchio rappresentato dalla figura 3 e si seguì il procedimento già descritto per il perclorato di cianomercurio. Venne impiegata una soluzione contenente in un litro gr. 57,62 di nitrato di cianomercurio e la si elettrolizzò tra elettrodi di platino liscio con una corrente di [illegible] volta e 0,034 Ampère. All'anodo si ebbe un discreto sviluppo di bollicine di ossigeno, ma non si formò la menoma traccia di acido cianidrico. Al catodo si depositò mercurio metallico in goccioline lucenti; però una piccola porzione di esso passò allo stato di sale mercuroso: verso la fine dell'elettrolisi (quando cioè attorno all'elettrodo si era formata una zona di liquido molto povera di sale) si sviluppò anche qui qualche bolla di gas. Nella camera catodica si ebbe uno sviluppo abbastanza rimarchevole di acido cianidrico, riconoscibile sia all'odore, sia mediante le carte reattive.

Ad elettrolisi compiuta, l'analisi della parte mediana avendo dimostrato che la sua composizione era rimasta invariata e che l'esperienza era quindi buona, si dosò nella porzione anodica il mercurio ed il cianogeno.

Ecco i dati sperimentali:

Durata 125'. — Grammi di argento depositati nel voltametro 0,2853. — Volume della soluzione anodica cmc. 26,88.

Di questa vennero fatte due porzioni.

La prima (cmc. 10,752) diede gr. 0,3959 di Hg. Nell'intera soluzione anodica erano quindi contenuti dopo l'elettrolisi gr. 0,98974 di mercurio: siccome in questo stesso volume di soluzione si avevano prima gr. 1,0752 di mercurio, durante l'esperienza ne migrarono gr. 0,08546.

Nella seconda (cmc. 16,128) venne dosato il cianogeno. Si ottennero gr. 0,3949 di AgCN; dal che si calcola che nell'intera porzione anodica erano contenuti gr. 0,1279 di CN: siccome prima dell'elettrolisi questo stesso volume di liquido conteneva gr. 0,1400

di CN, durante l'esperienza se ne ebbe una perdita di gr. 0,0121. Come si vede, durante l'elettrolisi migrarono dall'anodo verso il catodo quantità pressochè equimolecolari di mercurio e di cianogeno: si può quindi concludere che anche nel caso del nitrato di cianomercurio l'elettricità viene portata dall'anodo verso il catodo dai cationi complessi (HgCN).

Dal peso dell'argento deposto nel voltametro si deduce che grammi 0,2988 di cationi HgCN vengono deposti al catodo con separazione di $Hg^{\cdot\cdot}$, mentre solo grammi 0,0966 vengono trasportati dalla porzione anodica. Il rapporto $\frac{0,0966}{0,2988}$ indica che il numero di trasporto del catione $HgCN^{\cdot}$ rispetto all'anione NO_3' alla temperatura ordinaria ed in soluzione di media concentrazione è $= 0,323$.

Nel calcolo non si è però tenuto conto dell'idrolisi: siccome per causa di questa, un po' di elettricità positiva è stata portata dagli ioni $H^{\cdot}$, ne consegue che al catione $HgCN^{\cdot}$ deve spettare un numero di trasporto un po' più elevato di quello trovato.

3. Cloruro di cianomercurio.

L'esistenza di un composto della formola $HgCl_2.Hg(CN)_2$ venne per la prima volta indicata da Poggiale [1]; il composto venne in seguito nuovamente preparato e descritto da Prussia [2], il quale si limitò a darne l'analisi e qualcuno dei caratteri più comuni, senza fermarsi a studiarne la costituzione.

Siccome le sue soluzioni, a differenza di quelle del perclorato e del nitrato di cianomercurio, sono abbastanza stabili anche ad alta temperatura, esso venne preparato sciogliendo quantità equimolecolari di cloruro mercurico e cianuro mercurico in poca acqua calda e lasciando cristallizzare per raffreddamento. I piccoli cristalli bianchi raggruppati in croste vennero asciugati su di una mattonella porosa all'aria e poi seccati sull'acido solforico.

I. Gr. 0,5007 di sostanza diedero gr. 0,3831 di mercurio.

II. Gr. 1,0689 di sostanza vennero sciolti in circa 200 cmc. di acqua, e, dopo aggiunta di 3 gr. di NaOH, trattati con gr. 0,4 di polvere d'alluminio; terminata la reazione, nella soluzione filtrata

(1) Jahresber., 1854, pag. 376.
(2) Gazz. chim. ital., *28*, II, pag. 113.

si dosò il cianogeno col metodo Liebig. Vennero impiegati 20,2 cmc. di soluzione decinormale di nitrato d'argento per avere intorbidamento stabile. Si aggiunse poscia un eccesso di nitrato d'argento decinormale, si acidificò con acido nitrico, si filtrò e si dosò l'eccesso di $Ag.NO_3$ col metodo di Volhard. Vennero utilizzati complessivamente 81,2 cmc. di soluzione decinormale di nitrato d'argento, dei quali $20{,}2 \times 2 = 40{,}4$ cmc. per la precipitazione del cianogeno, e $(81{,}2 - 40{,}4) = 40{,}8$ per la precipitazione del cloro.

Quindi:

Calcolato per HgCNCl: Hg % 76,48; CN % 9,96; Cl % 13,55.

Trovato: Hg % 76,51; CN % 9,84; Cl % 13,53.

Reazioni. — Con l'idrato sodico le soluzioni di cloruro di cianomercurio precipitano solo se sono molto concentrate, quelle diluite non precipitano neanche col tempo, mentre invece dànno ancora un precipitato bianco con l'ammoniaca e nero con l'idrogeno solforato: se non sono troppo diluite si ha coll'ioduro potassico formazione di HgJ_2. La concentrazione degli ioni $Hg^{\cdot\cdot}$ dev'essere quindi assai più bassa di quello che non sia nel cloruro mercurico, le cui soluzioni anche molto diluite reagiscono ancora immediatamente con l'idrato sodico.

Col nitrato d'argento si ottiene un precipitato bianco caseoso, che risultò costituito esclusivamente da cloruro d'argento: la concentrazione degli ioni CN' è quindi estremamente piccola, tale cioè da non permettere di raggiungere il prodotto di solubilità del cianuro d'argento. Una nuova prova di ciò la si ha pure nel fatto che le soluzioni di cloruro di cianomercurio dànno col nitrato mercuroso un precipitato bianco di Ag_2Cl_2, mentre la presenza di ioni CN' causerebbe la separazione di mercurio metallico. Viceversa il fatto della precipitazione di AgCl e di Ag_2Cl_2 indica che le soluzioni del cloruro di cianomercurio contengono ioni Cl' ad una concentrazione non trascurabile. Il cloro non viene però precipitato completamente dal nitrato d'argento, ma una parte di esso resta in soluzione: ciò risulta dalle analisi seguenti:

I. Gr. 0,5230 di cloruro di cianomercurio vennero in presenza di qualche goccia di acido nitrico (che non decompone il cianomercurio) trattati con un eccesso di nitrato d'argento; il precipitato di AgCl venne raccolto in crogiolo di Gooch e seccato a 130°: pesava grammi 0,2748.

II. Gr. 0,5230 di cloruro di cianomercurio trattati nello stesso modo diedero gr. 0,2801 di AgCl.

Dal che si ha:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per HgCN.Cl
Cl %	13,00	13,24	13,55

Per controllo si cercò se e quanto cloro esisteva ancora nelle soluzioni dalle quali era stato separato il cloruro d'argento, soluzioni che non precipitavano più per ulteriore aggiunta di nitrato d'argento. A tal fine le due soluzioni e le loro acque di lavatura vennero riunite e trattate con idrogeno solforato; con la filtrazione si separò il precipitato di Ag_2S ed HgS, si fece bollire la soluzione fino a completa eliminazione dell'idrogeno solforato e dell'acido cianidrico e quindi vi si dosò col metodo di Volhard il cloro. Vennero impiegati 1,05 cmc. di soluzione decinormale di $AgNO_3$, mentre teoricamente ne sarebbero stati necessari 1,3 cmc. per precipitare tutto il cloro che si era trovato in meno nelle due analisi.

Si può quindi concludere che il nitrato d'argento precipita bensì il cloro dal cloruro di cianomercurio, ma non lo precipita completamente; si può in altre parole affermare che la concentrazione degli ioni Cl' nelle soluzioni di cloruro di cianomercurio è molto bassa. Questo fatto offrirebbe anzi una via per determinare la concentrazione degli ioni Cl' e quindi il grado di dissociazione del cloruro di cianomercurio.

Pel dosamento del cloro nel cloruro di cianomercurio non si può ricorrere nè al metodo di Mohr (poichè non si ha un termine netto della reazione), nè al metodo di Volhard. In quest'ultimo caso avviene un fatto curioso: quando si vuole titolare col solfocianato alcalino l'eccesso di nitrato d'argento, s'impiega, prima di ottenere la colorazione rossa, una quantità di solfocianato non già corrispondente all'eccesso di $AgNO_3$, ma esattamente equivalente al peso totale di $AgNO_3$ prima aggiunto. Per citare un esempio a gr. 0,3829 di (HgCN)Cl venne aggiunto un eccesso (22,0 cmc.) di soluzione $^1/_{10}$ norm. di $AgNO_3$; per ottenere la colorazione rosea si dovettero impiegare 22,05 cmc. di soluzione $^1/_{10}$ norm. di solfocianato ammonico. Le cose non cambiano punto se, prima di trattare col solfocianato, si elimina dalla soluzione il precipitato me-

diante filtrazione. Una spiegazione soddisfacente di questo fatto non è certo agevole.

Nel primo tempo, durante l'addizione del nitrato d'argento, dovrebbe formarsi del nitrato di cianomercurio secondo l'equazione:

$$(HgCN)Cl + AgNO_3 = AgCl + (HgCN)NO_3$$

quando si aggiunge il solfocianato, precipita probabilmente prima l'eccesso di argento, poi il mercurio sotto forma di solfocianato mercurico. Si noti che la precipitazione col solfocianato avviene istantaneamente anche impiegando soluzioni diluite; mentre il nitrato di cianomercurio non precipita col solfocianato se non dopo lungo tempo e solo se è in soluzione concentrata: il cloruro di cianomercurio non dà mai precipitato di solfocianato mercurico in nessuna condizione.

a) *Misure crioscopiche.*

Nel caso del cloruro di cianomercurio, dato il suo debolissimo grado di dissociazione, si dovevano attendere dalle misure crioscopiche dei numeri molto vicini al valore teorico del peso molecolare. È ciò che avvenne in realtà; i valori trovati per M concordano infatti, come risulta dalla tabella IX, col peso molecolare 261,49 che corrisponde alla formola HgCN.Cl.

TABELLA IX.

Soluzione	Gr. HgCN.Cl per litro	Abbassamenti del punto di congelamento (Media)	M
Prima. . . .	261,19	1°,808	267,6
Seconda . . .	104,60	0°,742	260,8
Terza	32,69	0°,252	240

Al cloruro di cianomercurio spetta quindi senza alcun dubbio la formola semplice e non già la formola doppia $HgCl_2.Hg(CN)_2$ $= 522,98$.

b) *Conducibilità del cloruro di cianomercurio.*

Venne misurata alla temperatura di 25° tra elettrodi di platino platinato: le soluzioni contenevano 1 molecola di (HgCN)Cl in *V* litri d'acqua.

TABELLA X.

V (litri)	1	2	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
Λ_v	0,4263	0,5703	0,8094	1,230	1,858	2,865	4,476	6,94	10,75	16,6	25,6
Λ'_v (¹)						2,17	3,77	4,91	7,54	12,0	

L'aumento della conducibilità con la diluizione è assai considerevole: una parte notevole di questo aumento dev'esser però dovuta all'idrolisi. Le soluzioni di cloruro di cianomercurio infatti arrossano debolmente le carte azzurre di tornasole per causa della presenza di ioni H· dovuti all'idrolisi della base debole.

Confrontando i valori di Λ_V del cloruro di cianomercurio con quelli Λ'_V del cloruro mercurico alle identiche concentrazioni si vede che con l'aumentare della diluizione cresce la differenza tra le conducibilità molecolari spettanti ai due composti e ciò può esser dovuto sia ad una maggior dissociazione, sia ad una maggior idrolisi del cloruro di cianomercurio.

c) Elettrolisi del cloruro di cianomercurio.

Poichè le determinazioni dei numeri di trasporto effettuate sul perclorato e sul nitrato di cianomercurio e quelle che verranno ricordate in seguito per l'acetato di cianomercurio, dimostrano in modo indiscutibile l'esistenza del catione HgCN· tanto nei sali con anioni forti (ClO_4' e NO'_3) quanto in quelli con anioni deboli ($C_2H_3O_2'$), diventavano inutili esperienze di tal sorta sul cloruro di cianomercurio.

Presentava invece un certo interesse lo studio dei fenomeni che avvengono agli elettrodi durante l'elettrolisi, cioè lo stabilire quali sono i prodotti che si formano all'anodo ed al catodo dagli anioni e dal catione (HgCN).

A tal fine una soluzione $^1/_8$ mol. di cloruro di cianomercurio venne elettrolizzata con una corrente di 96 volta entro un apparecchio a diaframma. L'intensità fu nei primi istanti di 0,04 ampère, aumentando progressivamente raggiunse dopo circa un'ora 0,3 amp. e da questo punto rimase costante per tutta la durata dell'esperienza; complessivamente si impiegarono 1,8 ampère-ora.

(¹) Ley, Z. f. physik. Ch. 30, pag. 247 (1899).

Sin da principio si ha sviluppo di gas all'anodo, mentre al catodo non si svolge che qualche bolla di quando in quando, ma poi a poco a poco lo sviluppo gassoso al catodo va aumentando, diventa prima uguale e poi maggiore che all'anodo e nella seconda fase dell'elettrolisi, quando cioè l'intensità della corrente ha raggiunto il suo massimo e diviene costante, il volume del gas catodico è più che doppio di quello del gas che si forma all'anodo.

Il gas anodico è costituito quasi nella sua totalità da ossigeno; questo è accompagnato da una piccola quantità di anidride carbonica (0,5 %), di ossido di carbonio (0,7 %) e di cloro (0,4 %).

Il gas catodico è costituito da idrogeno quasi puro: al principio dell'elettrolisi non se ne sviluppa che una quantità insignificante, poichè allora sul catodo si scarica quasi esclusivamente del mercurio, ma non appena la diminuzione della concentrazione del mercurio in prossimità dell'elettrodo è diventata così considerevole che gli ioni $Hg^{\cdot\cdot}$ non bastano più da soli al passaggio della corrente, gli ioni $H^{\cdot}$ assumono una parte molto notevole nel fenomeno elettrolitico. L'aumento relativamente enorme (da 1 a 10) che si osserva nella conducibilità della soluzione dev'esser in gran parte dovuto ad una aumentata concentrazione degli ioni idrogeno.

All'anodo si svolsero complessivamente 150 cmc. di ossigeno, cioè i $^2/_5$ circa del volume corrispondente ad 1,8 ampère-ora, e siccome non si sviluppò che un volume assai piccolo di cloro, dovettero necessariamente avvenire dei fenomeni di ossidazione o di clorurazione nel liquido anodico.

Per studiare le reazioni avvenute ai due elettrodi, le soluzioni anodica e catodica vennero sottoposte a numerosi saggi comparativi, sia qualitativamente che quantitativamente.

Queste ricerche condussero alle conclusioni seguenti:

All'anodo si ha un aumento della concentrazione del cloro; la quantità di mercurio e di cianogeno è, dopo l'elettrolisi, ancora assai rilevante; il mercurio ed il cianogeno esistono legati tra loro nell'ione complesso HgCN; mancano gli ioni CN' o per meglio dire, essi esistono ad una concentrazione piccolissima dello stesso ordine di grandezza della concentrazione primitiva. Per fenomeni di ossidazione si formano esclusivamente acido cianico ed acido ipocloroso.

Al catodo si trova una rilevante diminuzione della concentra-

zione del mercurio e del cloro (il primo scaricatosi sull'elettrodo, il secondo migrato all'anodo); si forma una notevole quantità di acido cianidrico i cui ioni CN' stanno accanto al cianogeno ancora legato nell'ione complesso.

Si può quindi concludere che l'ione (HgCN)· nell'elettrolisi può dare origine ad altri due ioni, cioè all'ione cianico (CNO)' all'anodo, ed all'ione CN' al catodo.

Il primo si forma probabilmente per addizione di un atomo di ossigeno agli ioni CN' i quali, per quanto in quantità estremamente piccola, debbono esistere in prossimità dell'elettrodo.

$$CN' + O \longrightarrow (CNO)'$$

il secondo invece deve risultare dalla dissociazione che l'ione (HgCN)· subisce

$$(HgCN)^{\cdot} + \oplus\ominus \longrightarrow Hg^{\cdot\cdot} + CN'$$

a mano a mano che, per la scarica degli ioni Hg··, viene rotto l'equilibrio

$$[HgCN^{\cdot}] = k[Hg^{\cdot\cdot}] . [CN'].$$

4°. Acetato di cianomercurio.

Questo composto venne per la prima volta preparato da Prussia ([1]), che gli attribuì la formola $Hg(CN)_2 \cdot Hg(C_2H_3O_2)_2$ e ne descrisse le proprietà essenziali.

Siccome per le ricerche seguenti bastava aver soluzioni del sale con concentrazione nota, queste vennero preparate mescolando in proporzioni equimolecolari dell'acetato mercurico e del cianuro mercurico.

Reazioni. — L'acetato di cianomercurio presenta un comportamento del tutto caratteristico con l'idrato sodico. Le soluzioni un po' diluite non danno con questo reattivo nessun precipitato, quelle concentrate invece, se vengono con precauzione ed a poco a poco trattate con soda caustica, dànno fin dal principio un tenue precipitato giallo che viene subito ridisciolto. Il liquido ritorna quindi limpido; quando però si è aggiunta una quantità un po' rilevante di NaOH, incomincia la separazione di piccoli cristallini bianchi, pesanti. 100 cmc. di soluzione $^1/_2$ molecol. di acetato di cianomercurio ven-

([1]) Gazz. chim. ital., *28*, II, pag. 116.

nero trattati con una soluzione doppia normale di soda caustica: la separazione dei cristallini incominciò dopo l'addizione di pochi centimetri cubi di NaOH. Si noti che nella prima fase del trattamento con alcali la soluzione mantiene ancora reazione acida; non appena questa cessa, si ha l'inizio della formazione dei cristalli. Questi si separano dapprima in quantità poco rilevante; quando invece la soluzione acquista reazione alcalina, ogni ulteriore aggiunta di idrato sodico causa la formazione di una notevole quantità di precipitato, e questo, pur mantenendosi cristallino, non è più bianco, ma assume una tinta più o meno giallognola o grigio-giallastra. Il trattamento con alcali venne continuato fino a che cessò la precipitazione. quindi il precipitato venne raccolto su di un filtro, lavato con acqua fredda (nella quale è poco solubile) e seccato prima all'aria, poi su acido solforico. L'analisi diede i seguenti risultati:

I. Gr. 0,5478 diedero gr. 0,4669 di mercurio: durante l'elettrolisi, effettuata in soluzione nitrica, si sentiva nettamente odore di acido cianidrico.

II. Gr. 0,4138 richiesero 17,9 cmc. di soluzione 1,012 $^{N}/_{10}$ di acido cloridrico per colorare in rosso il metilarancio impiegato come indicatore (nelle soluzioni di ossicianuro mercurico si può infatti determinare la quantità della base HgO mediante l'acido cloridrico, quando s'impieghi un indicatore forte). Quindi:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $Hg(CN_2).HgO$
Hg	85,23	—	85,45
HgO	—	47,26	46,15

Il composto che precipita è quindi dell'ossicianuro mercurico impuro, inquinato tra altro da un eccesso di ossido mercurico, come si poteva del resto già prevedere dall'aspetto giallastro (mentre l'ossicianuro puro è perfettamente bianco): esaminandolo poi al microscopio si distinguono chiaramente i piccoli granuli di HgO ricoprenti superficialmente i minuti cristallini aghiformi.

La formazione dell'ossicianuro può essere rappresentata schematicamente dalla reazione seguente:

$$2HgCN(C_2H_3O_2) + 2NaOH = Hg(CN)_2 . HgO + H_2O + 2C_2H_3O_2 . Na$$

ma deve avvenire in due tempi. Da principio si deve formare idrato di cianomercurio

$$\dot{H}gCN(C_2H_3O_2) + \dot{N}a^{\cdot} + OH' = HgCN . OH + C_2H_3O_2' + Na^{\cdot}$$

pochissimo dissociato e poco solubile; non appena la soluzione ne diventa satura incomincia allora la separazione dell'ossicianuro formantesi dal 1° per separazione di acqua

$$2HgCNOH = Hg_2Cy_2O + H_2O.$$

La separazione del mercurio allo stato di ossicianuro è però ben lungi dall'esser completa: infatti il liquido alcalino dal quale era stato separato l'ossicianuro, precipitava ancora con l'ammoniaca e con l'idrogeno solforato.

Con l'ammoniaca le soluzioni di acetato di cianomercurio dànno un precipitato bianco, la precipitazione del mercurio non è però che parziale, mentre è invece completa con l'*acido solfidrico*.

Col nitrato d'argento le soluzioni restano perfettamente limpide.

Le soluzioni di acetato di cianomercurio sono assai stabili, scaldandole sia a bagnomaria, sia a fuoco diretto, non si ha che eliminazione di acqua e di tracce di acido acetico, e non avviene alcuna di quelle reazioni con forte sviluppo di gas che si sono riscontrate nel caso del perclorato e del nitrato di cianomercurio. Tirando a secco a bagno maria si ottiene una massa bianca solubile nell'acqua (mentre l'acetato mercurico in queste condizioni si decompone pressochè quantitativamente ([1])) con appena una leggera opalescenza, e la quantità di sale mercuroso formatosi è piccola, poichè la soluzione dà con l'ammoniaca un precipitato bianco appena leggermente grigio. Il sale complesso $HgCN(C_2H_3O_2)$ è quindi assai stabile e ciò forse in causa del suo piccolo grado di dissociazione.

a) *Misure crioscopiche.*

I risultati sono contenuti nella tabella XI

TABELLA XI.

Soluzione	Gr. $(HgCN)C_2H_3O_2$ per litro	Abbassamenti del punto di congelamento (Media)	M
Prima	71,265	0°,569	231,7
Seconda . . .	35,632	0°,292	225,8

([1]) Berthelot, An. ch. phys. [5] *29*, pag. 352.

I numeri trovati concordano col peso molecolare corrispondente alla formola $HgCN(C_2H_3O_2) = 285,06$ e non con quello richiesto dalla formola doppia

$$Hg(CN)_2.Hg(C_2H_3O_2)_2 = 575,12.$$

Essi sono un po' più bassi del valore teorico, essenzialmente perchè, a cagione dell'idrolisi e della dissociazione, si ha un aumento della concentrazione molecolare complessiva.

b) *Conducibilità dell'acetato di cianomercurio.*

Nella tabella seguente sono date le conducibilità delle soluzioni di acetato di cianomercurio contenenti 1 grammo molecola di $HgCN(C_2H_3O_2)$ in V litri d'acqua: vennero misurate tra elettrodi di platino platinato alla temperatura di 25°. Le soluzioni si mantengono limpide, per quanto grande sia la diluizione.

Nella terza linea sono citate le conducibilità molecolari Λ'_v dell'acetato mercurico.

TABELLA XII.

V litri	4	8	16	32	64	128	256	512	1024
Λ_v	1,503	2,17	3,16	4,82	7,34	11,46	18,32	27,40	41,75
Λ_v' (1)				5,72	8,61	13,2			

L'aumento notevole della conducibilità con la diluizione (infatti $\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 36,93$) dev'essere in gran parte dovuto all'idrolisi. Anche nel caso dell'acetato di cianomercurio si avvera il fatto osservato per gli altri composti della stessa base, che cioè la loro conducibilità è maggiore di quella del corrispondente sale mercurico: anche in questo caso quindi l'aggiunta di cianuro mercurico alle soluzioni di acetato mercurico provocherebbe degli aumenti considerevoli di conducibilità.

c) *Variazione della concentrazione agli elettrodi durante l'elettrolisi.*

Per queste esperienze non poteva venir impiegato l'apparecchio di cui si fece uso nel caso del perclorato e del nitrato di ciano-

(1) Abegg, Handbuch der anorg. Ch., Band 2, 2 (Ley, Quecksilber).

mercurio, poichè la debolissima conducibilità dell'acetato ($^{1}/_{100}$ circa di quella del perclorato) non avrebbe permesso di ottenere delle intensità di corrente sufficienti se non ricorrendo a forze elettromotrici straordinariamente considerevoli (qualche migliaio di volta). Occorreva invece un apparecchio che, pur permettendo una sufficiente esattezza sperimentale, offrisse la minor resistenza possibile, un apparecchio cioè a larga sezione e con gli elettrodi a distanza relativamente piccola.

Questo scopo venne raggiunto con l'apparecchio rappresentato nella figura 5.

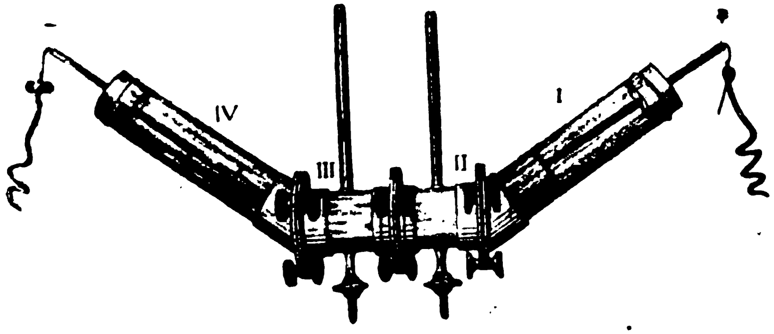


Fig. 5.

E' costituito da quattro tubi di vetro robusto, del diametro di circa 4 cm.; i due estremi (I e IV) sono lunghi circa 15 cm., i due medii (II e III) sono lunghi 6 cm. circa e muniti alla parte inferiore di un rubinetto ed alla parte superiore di un lungo tubo con una luce interna di 6 mm. I tubi II e III alle due estremità, i tubi I e IV ad una sola delle estremità, che è tagliata a becco di flauto con un angolo di 45°, portano masticate delle armature di ottone che servono a riunire in un sistema rigido ermeticamente chiuso le quattro parti dell'apparecchio quando queste vengano fatte combaciare e strette per mezzo delle viti di pressione chiaramente visibili nella figura. Nei punti di contatto i dischi di ottone sono ricoperti da una lamina di gomma la quale, oltre a servire da sostanza isolante, offre pure il vantaggio di rendere più perfetta la chiusura e di impedire che il liquido interno possa attaccare il metallo: frammezzo ad ogni coppia di dischi metallici viene premuta una membrana di pergamena vegetale acciocchè

sia possibile separare le varie porzioni di liquido ad elettrolisi compiuta.

Le aperture estreme vengono chiuse da tappi a due fori, uno dei quali è destinato al passaggio degli elettrodi, l'altro all'eliminazione dei gas.

L'apparecchio può prestarsi a misure quantitative.

Se si impiega una soluzione unica, in tal caso basta che esso sia costituito da tre parti; le due estreme funzionanti rispettivamente da spazio anodico e catodico, ed una media in cui la composizione della soluzione deve rimanere inalterata.

Se invece si usano due soluzioni diverse (cosa che è necessaria quando avvengono agli elettrodi dei fenomeni che esercitano un'azione perturbatrice sull'andamento dell'esperienza) in tal caso la soluzione da studiare viene posta nelle porzioni medie II e III e le estreme vengono riempite con una soluzione opportunamente scelta, la quale è solo destinata a funzionare come agente di trasporto dell'elettricità. Allora, ammessa, la disposizione della figura, cioè in I l'anodo ed in IV il catodo, i cationi della soluzione che si studia migreranno verso IV, gli anioni verso I e, se l'esperienza non sarà durata troppo a lungo, si avranno i seguenti risultati:

1° La concentrazione dei cationi sarà diventata minore in II e sarà rimasta uguale in III: lo stesso peso di cationi che sono andati via da II deve ritrovarsi nella soluzione indifferente IV.

2° La concentrazione degli anioni sarà diminuita in III della quantità che è migrata in I; la concentrazione della soluzione II rispetto ad essi dev'essere rimasta invariata.

Quindi l'analisi delle varie porzioni può permettere di risolvere l'andamento esatto del fenomeno e la costituzione della sostanza contenuta nelle due porzioni mediane. Naturalmente la soluzione che si pone nelle parti estreme dev'essere opportunamente scelta; tra gli altri requisiti, non deve contenere possibilmente ioni comuni con la sostanza che si studia. Per ottenere buoni risultati quantitativi occorre poi che la durata dell'esperienza non sia troppo considerevole (a fine di ridurre al minimo l'azione dei fenomeni di diffusione) e che le soluzioni impiegate non siano eccessivamente concentrate e quindi obblighino a limitare l'analisi ad un'aliquota troppo piccola.

Nel caso dell'acetato di cianomercurio sarebbe fuori di luogo

pretendere di ricavare sperimentalmente i numeri di trasporto degli ioni che lo costituiscono, poichè l'idrolisi assai elevata fa sì che una parte molto considerevole del trasporto della corrente spetti agli ioni idrogeno: bastava qui ottenere qualitativamente la prova dell'esistenza dei cationi (HgCN)· anche in questo composto ad anione debole.

Venne anzitutto preparata una soluzione moderatamente concentrata del sale complesso [$^1/_5$ gr. mol. $HgCN(C_2H_3O_2)$ per litro; la sua densità era = 1,0391] e quindi una soluzione di solfato di zinco puro avente la stessa densità. Venne scelto questo sale come elettrolita da porre negli scompartimenti estremi, poichè oltre al vantaggio di non contenere ioni comuni con l'acetato di cianomercurio e di dare soluzioni dotate di una buona conducibilità, rispondeva anche al requisito di non depositarsi elettroliticamente dalle soluzioni acide e di esser solubile negli alcali, doppio requisito che permetteva di effettuare in ottime condizioni l'analisi del mercurio e del cianogeno.

Si riempirono con la soluzione di acetato di cianomercurio le parti II e III, in I ed in IV si introdussero 70 cmc. di soluzione di solfato di zinco esattamente misurati, vi si immersero gli elettrodi di platino lucente, si intercalò nel circuito un voltametro ad argento, una resistenza variabile ed un amperometro e si lanciò quindi la corrente. Come sorgente di elettricità venne impiegata la corrente continua della città a 240 volta; l'intensità fu di 0,10 ampère circa, la durata dell'ettrolisi di 60'.

Ecco riassunti i dati sperimentali:

Volume della soluzione di $ZnSO_4$	anodica	I cmc.	69,75
» » »	catodica	IV »	69,74

Dal che si può concludere che non si ebbe punto cambiamento di volume per l'elettrosmosi: la piccola diminuzione è dovuta alla soluzione rimasta aderente alle pareti ($^1/_{300}$ circa).

Vol. della soluz. di acetato di cianomercurio	anodica	II cmc.	69,14
» » » »	catodica	III »	66,43

Peso di argento depositato nel voltametro gr. 0,3691.

L'anodo rimase perfettamente pulito, il deposito catodico grigio-azzurrognolo di zinco trattato con acido nitrico diluito mostrò, dopo la soluzione dello zinco, la presenza di piccole goccioline di mercurio. La soluzione IV mandava un debole odore di acido cianidrico, l'anodica I invece no.

Tutte e quattro le soluzioni vennero analizzate: venne dosato il cianogeno nelle soluzioni I, II e IV, il mercurio nelle soluzioni II e III. Il cianogeno venne determinato nel solito modo, precipitando cioè prima il mercurio mediante alluminio in soluzione fortemente alcalina; il mercurio fu dosato elettroliticamente.

I. *Analisi della soluzione I.* — Contiene un po' di mercurio e di cianogeno passati per diffusione attraverso alla membrana. Per precipitare, secondo il metodo di Volhard, il cianogeno contenuto vennero richiesti 4,0 cmc. di soluzione decinormale di nitrato d'argento: la soluzione conteneva quindi gr. 0,010416 di CN.

II. *Analisi della soluzione IV.* — Vennero impiegati 5,2 cmc. di soluzione decinormale di $AgNO_3$ (secondo Volhard) per precipitare il cianogeno dell'intera soluzione; questa conteneva quindi gr. 0,013541 di CN, ossia gr. 0,003125 di CN di più che la soluzione anodica. Si noti inoltre che un po' di CN si era pure volatizzato sotto forma di acido cianidrico.

III. *Analisi della soluzione II.* — α) 20 cmc. di essa diedero gr. 0,7592 di mercurio; l'intera soluzione contiene quindi gr. 2,6246 di Hg, mentre prima dell'esperienza ne conteneva gr. 2,7773; la diminuzione fu quindi di gr. 0,1527; β) 40 cmc. diedero gr. 1,0152 di cianuro d'argento; l'intera soluzione conteneva quindi gr. 0,3411 di CN. La quantità primitiva di questo essendo di gr. 0,3601, la diminuzione fu quindi di gr. 0,0190.

IV. *Analisi della soluzione III.* — 20 cmc. diedero gr. 0,7819 di mercurio; quindi la concentrazione della soluzione non si mantenne costante, ma si ebbe una diminuzione di gr. 2,6684 — 2,5971 = 0,0713 di mercurio.

Dall'esame dei risultati analitici risulta che anche nei sali complessi con anione debole esiste il catione $HgCN^{\cdot}$, poichè anche in essi si ha un aumento della concentrazione del cianogeno al catodo.

Infatti dalla soluzione anodica II migrarono gr. 0,1527 di mercurio e gr. 0,0190 di CN, ossia quantità equimolecolari dei due componenti (infatti CN : Hg = 1 : 1,03); dalla soluzione catodica III andarono invece via solo gr. 0,0713 di mercurio e gr. 0,004957 di CN (determinato per differenza). Certamente non tutto questo peso di cianogeno andò via per migrazione ionica; una parte della variazione di concentrazione dovette essere causata da fenomeni di diffusione, come prova il fatto della presenza di Hg e CN

nel liquido anodico I. Siccome però i fenomeni diffusivi dovettero far sentire la loro azione in modo pressochè uniforme tanto nelle soluzioni anodiche che in quelle catodiche per causa dell'identità delle condizioni in cui queste si trovavano, si può calcolare con una certa approssimazione la quantità di cianogeno migrata sotto forma di ioni $HgCN^{\cdot}$.

Dopo l'esperienza erano contenuti complessivamente nelle soluzioni I e II gr. 0,351516 di CN, mentre prima ve n'erano nella soluzione II gr. 0,3601; quindi si può ammettere che gr. 0,008584 di CN, ossia gr. 0,0745 di $HgCN^{\cdot}$, siano andati dall'anodo verso il catodo per azione della corrente.

Se si confronta questo risultato con quelli ottenuti nel caso del perclorato e del nitrato di cianomercurio, si vede che la quantità di corrente trasportata dai cationi HgCN è qui assai minore, il che è dovuto alla maggior idrolisi di questo sale complesso, idrolisi che causa un maggior trasporto di corrente da parte degli ioni $H^{\cdot}$.

Osservazione. — In questa elettrolisi si osserva un fatto abbastanza curioso: i setti di pergamena si colorano, qual più qual meno, in giallo per la deposizione di ossido mercurico. Si direbbe quasi che la membrana eserciti un'azione di filtrazione dell'ossido colloidale che esiste in soluzione per causa dell'idrolisi.

5° Sulla costituzione dell'ossicianuro mercurico.

L'ossicianuro mercurico costituisce uno dei pochi sali basici di mercurio che siano discretamente solubili nell'acqua. Proust [1], Gay-Lussac, Johnston [2], Schliesser [3] e Richard [4], che successivamente si occuparono di esso, ne studiarono bensì i metodi di preparazione e le proprietà fisiche e chimiche più salienti, ma non fecero alcuna ricerca intorno alla sua costituzione.

Dei risultati analitici di questi sperimentatori risulta che l'ossicianuro mercurico è costituito dall'unione di una molecola di cianuro con una di ossido e che corrisponde alla formola $Hg(CN_2).HgO$.

(1) Proust, A. ch. et phys., *60*, pag. 228.
(2) Johnston, Phil. Trans., pag. 113 (1839).
(3) Schliesser, Lieb. Ann. *59*, pag. 10 (1846).
(4) Richard, Journ. Pharm. Chim., *18*, pag. 553 (1903).

L'ipotesi che parrebbe più semplice sarebbe di ritenere che esso fosse un cianuro di ossimercurio

$$Hg_2O(CN)_2$$

costituito dall'anione CN' e dal catione complesso $(Hg_2O)^{\cdot\cdot}$ e che si formasse dal cianuro mercurico e dall'ossido mercurico secondo l'equazione

$$Hg^{\cdot\cdot} + 2CN' + HgO \longrightarrow (Hg_2O)^{\cdot\cdot} + 2CN'$$

per l'unione diretta delle molecole di ossido mercurico, allo stato di molecole neutre, con gli ioni $Hg^{\cdot\cdot}$, i quali debbono esistere nella soluzione di cianuro mercurico ad una concentrazione estremamente piccola.

Occorre qui notare che già i primi chimici, che si occuparono di questo composto, osservarono la proprietà delle sue soluzioni di colorare in azzurro le carte di tornasole. Questa reazione alcalina, che non è molto accentuata nelle soluzioni fredde diluite, diviene assai netta in quelle tiepide che contengono il sale ad una concentrazione un po' più elevata. Le soluzioni di ossicianuro mercurico contengono quindi ioni ossidrilici ad una concentrazione non trascurabile e la presenza di essi è dovuta all'ossido mercurico, poichè il cianuro mercurico ha reazione perfettamente neutra.

Quando al cianuro mercurico spettasse la formola di costituzione scritta sopra, bisognerebbe ammettere che una parte almeno dei cationi complessi $Hg^2O^{\cdot\cdot}$ subisse in soluzione una idratazione secondo lo schema

$$(Hg_2O)^{\cdot\cdot} + H_2O = [Hg_2(OH)_2]^{\cdot\cdot}$$

e che il nuovo catione si dissociasse in un certo grado formando ioni OH'.

Una serie di fatti sperimentali è però contraria a questa ipotesi e conduce ad ammettere per l'ossicianuro mercurico una costituzione diversa.

Anzitutto dalle misure crioscopiche ed ebulliscopiche risulta che l'ossicianuro mercurico, per quanto estremamente poco dissociato, causa degli abbassamenti del punto di congelamento e degli innalzamenti del punto di ebollizione doppi di quelli corrispondenti alla formola $[Hg(CN)_2.HgO]$. Per ogni molecola complessa che si è disciolta sono dunque contenute nella soluzione due molecole.

Questo fatto conduce ad ammettere: 1°) o che la soluzione contenga, accanto alle molecole di $Hg(CN)_2$, libere ed inalterate le molecole di HgO o meglio dell'idrato $Hg(OH)_2$; 2°) ovvero che esista in soluzione un unico composto, l'idrato di cianomercurio poco dissociato, in equilibrio coi suoi ioni.

$$(HgCN)OH \rightleftarrows (HgCN)^{\cdot} + OH' .$$

Già a primo aspetto la seconda ipotesi appare assai più probabile della prima; essa venne confermata in modo decisivo dallo studio delle variazioni di concentrazione che i vari gruppi atomici costituenti il sale complesso subirono pel passaggio della corrente.

Si considerino infatti le modificazioni che la corrente elettrica deve causare nelle soluzioni di ossicianuro a seconda della costituzione che spetta al sale disciolto.

1. Se il sale fosse un cianuro di ossimercurio, dovrebbe in soluzione esser dissociato prevalentemente secondo lo schema

$$Hg_2O(CN)_2 \rightarrow (Hg_2O)^{\cdot\cdot} + 2CN'$$

e quindi, elettrolizzando la soluzione, dovrebbe avvenire la migra- del CN' all'anodo e del catione $(Hg_2O)^{\cdot\cdot}$ al catodo. Ad elettrolisi compiuta si troverebbe allora: α) una diminuzione della concentrazione del cianogeno tanto nella porzione anodica che in quella catodica; β) una diminuzione della concentrazione di HgO nella porzione anodica ed un corrispondente aumento nella porzione catodica; la quantità complessiva di base mercurica resterebbe però inalterata e ciò tanto se si ammettesse che sul catodo si scaricassero solo ioni $Hg^{\cdot\cdot}$ o anche ioni complessi Hg_2O (cosa d'altronde assai poco probabile).

Anche ammettendo che la dissociazione fosse meno profonda e si limitasse al primo stadio

$$Hg_2O(CN)_2 \rightarrow (Hg_2O\,.\,CN)^{\cdot} + CN'$$

l'effetto della corrente si riassumerebbe ancora in una diminuzione della concentrazione totale del cianogeno e nell'invariabilità della quantità complessiva di base mercurica.

Quando infine si ammettesse, per spiegare la reazione alcalina una parziale idratazione degli ioni $(Hg_2O)^{\cdot\cdot}$ e, negli ioni $[Hg_2(OH)_2]^{\cdot\cdot}$ così formatisi, una parziale dissociazione secondo le equazioni

$$[Hg_2(OH)_2]^{\cdot\cdot} \rightarrow 2Hg^{\cdot\cdot} + 2OH'$$
$$[Hg_2(OH)_2]^{\cdot\cdot} \rightarrow [Hg_2OH]^{\cdot\cdot\cdot} + OH'$$

si arriverebbe alla conclusione che l'elettricità positiva verrebbe trasportata dagli ioni

$$(Hg_2O)^{\cdot\cdot} \quad , \quad Hg_2(OH)_2]^{\cdot\cdot} \quad , \quad [Hg_2(OH)]^{\cdot\cdot\cdot} \quad , \quad Hg^{\cdot\cdot}$$

e l'elettricità negativa dagli ioni CN' ed OH', di guisa che al termine dell'elettrolisi si dovrebbe trovare una diminuzione della concentrazione totale tanto del cianogeno quanto dell'alcalinità. Inoltre la somma della variazione di concentrazione del cianogeno e della diminuzione della basicità dovrebbe essere equivalente alla quantità di elettricità passata.

2. Se la soluzione contenesse le molecole di $Hg(CN)_2$ e $Hg(OH)_2$ libere le une accanto alle altre e dissociate nella misura corrispondente al loro grado di dissociazione α e α', la corrente elettrica avrebbe per effetto di diminuire tanto nella porzione anodica che in quella catodica la concentrazione del cianogeno e della base.

3. Infine se il composto disciolto fosse idrato di ciano-mercurio in equilibrio coi suoi ioni, la corrente elettrica dovrebbe causare i seguenti effetti: α) una diminuzione della concentrazione complessiva della base, diminuzione che dev'essere equivalente alla quantità di elettricità impiegata; β) una diminuzione della concentrazione del cianogeno nella porzione anodica; γ) un corrispondente aumento della concentrazione del cianogeno nella porzione catodica.

Le ricerche sperimentali dimostrarono che si avverano perfettamente le modificazioni previste per quest'ultimo caso e devesi perciò concludere che l'ossicianuro mercurico quando è disciolto nell'acqua costituisce appunto l'idrato del cianomercurio e rappresenta quindi uno dei termini della serie di composti

$$HgCN\,.\,A \rightleftarrows HgCN^{\cdot} + A'$$

che sono stati studiati nei capitoli precedenti.

Quale è quindi il meccanismo probabile della formazione dell'ossicianuro mercurico quando l'ossido mercurico viene disciolto in una soluzione acquosa bollente di cianuro mercurico?

Il cianuro mercurico, elettrolita ternario estremamente debole, dev'essere dissociato (analogamente a quanto trovò Morse pel clo-

ruro, il bromuro e l'ioduro mercurico [1]) in modo prevalente secondo lo schema

$$Hg(CN)_2 \longrightarrow HgCN^{\cdot} + CN'$$

e solo in misura assai minore secondo l'altro

$$HgCN^{\cdot} \longrightarrow Hg^{\cdot\cdot} + CN'.$$

D'altra parte l'ossido mercurico, quando si scioglie nell'acqua nella misura corrispondente alla sua debole solubilità, deve costituire l'idrato mercurico dissociato in debole grado, ma prevalentemente secondo l'equazione

$$Hg(OH)_2 \longrightarrow HgOH^{\cdot} + OH'.$$

L'idrato di cianomercurio non dissociato deve quindi risultare contemporaneamente per l'unione degli ioni $HgCN^{\cdot}$ e OH' e degli altri $HgOH^{\cdot}$ e CN' e deve quindi formarsi secondo le equazioni:

$$HgCN^{\cdot} + OH' = HgCN(OH)$$
$$HgOH^{\cdot} + CN' = HgOH(CN)$$

Siccome il grado di dissociazione dell'idrato di cianomercurio è estremamente debole, le sue soluzioni contengono il composto quasi esclusivamente sotto forma di molecole indissociate; la concentrazione degli ioni ossidrilici è però già sufficiente per manifestare la reazione alcalina. La presenza di questi ioni OH' non è già dovuta ad un fenomeno di idrolisi, ma dev'esser invece ascritta ad una vera e propria dissociazione elettrolitica.

Naturalmente quanto maggiore è la concentrazione del cianuro mercurico nella soluzione, tanto più grande dev'essere la concentrazione assoluta degli ioni $HgCN^{\cdot}$ e quindi tanto più rapidamente deve avvenire la dissoluzione dell'ossido mercurico e la formazione dell'idrato di cianomercurio: è questo appunto ciò che si osserva in realtà.

Questo sale, se è discretamente solubile nell'acqua bollente (5 % circa), è invece assai meno solubile nell'acqua fredda (1 % circa), quindi le sue soluzioni sature a caldo lasciano separare col raffreddamento il sale cristallino. Non si ottiene però in questo modo l'idrato di cianomercurio, ma la sua anidride, l'ossido di cianomercurio

(1) H. Morse, Z. f. physik. Ch., *41*, pag. 709 (1902).

$$\begin{matrix} HgCN - OH \\ HgCN - OH \end{matrix} = \begin{matrix} HgCN \\ HgCN \end{matrix} \!\!>\! O + H_2O$$

In appoggio a questa interpretazione del modo di formazione dell'idrato e dell'ossido di cianomercurio si può pure ricordare una reazione già prima descritta; la loro formazione cioè pel trattamento dell'acetato di cianomercurio con l'idrato sodico:

1° $(HgCN)C_2H_3O_2 + Na^{\cdot} + OH' = (HgCN)OH + Na^{\cdot} + C_2H_3O_2'$

2° $2(HgCN)OH = (HgCN)_2O + H_2O$

Nella prima fase si forma soltanto l'idrato e la soluzione resta limpida; non appena però questa diviene satura, avviene la seconda fase della reazione e si ha la separazione dell'ossido.

Preparazione. — Il sale adoperato per le esperienze seguenti venne preparato riscaldando a ricadere una soluzione di cianuro mercurico, pressochè satura alla temperatura ordinaria (gr. 50 in 600 cmc. d'acqua) per circa un'ora con un eccesso (gr. 35) di ossido giallo di mercurio: la soluzione bollente venne filtrata, il precipitato microcristallino bianco, che si separò col raffreddamento, venne lavato ripetutamente con acqua fredda, e seccato poi su acido solforico.

Ripetendo lo stesso trattamento colle acque madri, si ottennero, in quattro cristallizzazioni successive, grammi 70 di ossicianuro che all'analisi si dimostrò purissimo. Infatti:

I. Gr. 0,4727 di sostanza elettrolizzati in soluzione nitrica diedero gr. 0,4039 di mercurio.

II. Gr. 0,4137 di sost. diedero gr. 0,3536 di mercurio. Donde si ha:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $Hg(CN)_2 . HgO$
Hg °/₀	85,44	85,47	85,45

Proprietà. — Tralasciando le proprietà che vennero descritte per questo composto dai precedenti sperimentatori, è opportuno accennare invece particolareggiatamente ad un fatto che non era stato finora osservato e che avrà frequenti applicazioni nelle esperienze che verranno citate in seguito.

Nelle soluzioni acquose di ossido di cianomercurio si può titolare esattamente la base HgO quando, come acido, si impieghi l'acido cloridrico e, come indicatore, il metilarancio. Nella titola-

zione il termine è raggiunto quando il liquido passa alla tinta schiettamente rosea. Infatti:

I. 50 cmc. di una soluz. contenente $^1/_{64}$ di mol. di $Hg(CN)_2 . HgO$ (soluzione che era quindi $^1/_{32}$ N rispetto alla base) richiesero 15,3 cmc. di soluzione 0,1012 norm. di acido cloridrico per passare a colorazione aranciata debole e 15,45 cmc. per passare alla tinta schiettamente rosea.

II. 50 cmc. della stessa soluzione passarono alla colorazione nettamente rosea dopo l'aggiunta di 15,42 cmc. di acido cloridrico 0,1012 norm.

Teoricamente si sarebbero dovuti impiegare, per la neutralizzazione della base, 15,43 cmc. di HCl 0,1012 norm.; la concordanza coi dati sperimentali è, come si vede, ottima.

La titolazione non potrebbe invece venir effettuata quando si volesse impiegare l'acido nitrico invece dell'acido cloridrico, poichè allora compare il color rosso del metilarancio molto prima che la neutralizzazione della base sia completa. La ragione di questo fatto dev'essere ricercata nel grado assai diverso di idrolisi dei sali mercurici che si formano, poichè, mentre per le soluzioni $^1/_{20}$ molecolari di $HgCl_2$ il grado di idrolisi è uguale al 0,09 per cento (Ley ed Heimbucher) e quindi è così debole da non turbare il regolare andamento della titolazione, per quelle della stessa concentrazione di nitrato mercurico è così elevato da rendere impossibile la titolazione. Non esistono ricerche che diano il grado esatto dell'idrolisi del nitrato mercurico; si può però ricordare che nelle soluzioni contenenti 1 gr. mol. di $Hg(ClO_4)_2$ in 20 litri d'acqua (soluzioni quindi dello stesso tipo di quelle di $Hg(NO_3)_2$) il sale è, secondo gli stessi sperimentatori, idrolizzato nella misura del 4,57 $^0/_0$.

La solubilità dell'ossido di cianomercurio nell'acqua cresce in misura abbastanza ragguardevole con l'aumentare della temperatura.

1° Una soluzione satura a 0° contiene in un litro $^1/_{100}$ di molecola di $(HgCN)_2O$, ossia gr. 4,68 di sale. Infatti: α) 100 cmc. di questa soluzione, elettrolizzati in presenza di acido nitrico, diedero gr. 0,4036 di mercurio. β) 70 cmc. richiesero 13,95 cmc. di soluzione 0,1012 norm. di acido cloridrico per venire completamente neutralizzati.

2° Alla temperatura di 25° si mantengono limpide le soluzioni contenenti $^1/_{32}$ mol. $Hg(CN)_2 . HgO$ (cioè gr. 14,6 di sale) in un

litro: da esse si separa invece una piccola quantità di cristalli quando si lasciano raffreddare sotto 20°.

3° Una soluzione ottenuta mantenendo un eccesso di ossido di cianomercurio in contatto con acqua a 90° per qualche ora e agitando vivamente di tempo in tempo, conteneva disciolto in un litro $^{1}/_{10}$ mol. $Hg(CN)_2 HgO$, ossia gr. 46,8 di sale.

Nell'alcool, nell'etere, nel benzene e in tutti i solventi organici l'ossido di cianomercurio è pressochè insolubile.

a) *Misure crioscopiche.*

Gli abbassamenti del punto di congelamento che, come media di vario determinazioni, si ottennero per le soluzioni di ossido di cianomercurio sono contenuti nella tabella XIII.

TABELLA XIII.

Soluzione	Gr. $(HgCN)_2O$ per litro	Abbassamenti del punto di congelamento (Media)
Prima . . .	4,68	0°,038
Seconda . .	3,66	0°,027

Dai dati sperimentali, quando si ammettesse che l'ossicianuro si disciogliesse tal quale nell'acqua, si calcolerebbero i seguenti pesi molecolari:

$$1^a \text{ Soluzione } M = 1{,}85\ \frac{4{,}7229}{0{,}038} = 230$$

$$2^a \quad \text{»} \quad M = 1{,}85\ \frac{3{,}65687}{0{,}027} = 250{,}5.$$

Siccome invece in realtà ogni molecola di ossicianuro si combina con 1 mol. di acqua per dare due molecole del composto $HgCNOH$ occorre nel calcolo tener conto anche di quest'acqua che si combina con la sostanza disciolta. Si ottengono allora per M i valori:

$$1^a \text{ Soluzione } M = 1{,}85\ \frac{4{,}9048}{0{,}038} = 238{,}9$$

$$2^a \quad \text{»} \quad M = 1{,}85\ \frac{3{,}7977}{0{,}027} = 260{,}2$$

numeri che concordano con quelli richiesti dalla formola

$\dot{H}gCNOH$: Peso mol. = 243

e sono invece lontanissimi da quelli richiesti dalle formole:

$Hg(CN)_2.HgO$ Peso mol.. = 468,08
$Hg(CN)_2.Hg(OH)_2$ » = 486,1

Misure ebulliscopiche.

Vennero fatte due serie di esperienze; nella prima si misurarono gli innalzamenti che l'ossido di cianomercurio causa nel punto di ebollizione dell'acqua, nella seconda serie invece le variazioni che l'ossido giallo di mercurio provoca nel punto di ebollizione delle soluzioni di cianomercurio nelle quali viene disciolto.

Per queste ricerche si dimostrò sommamente opportuno l'apparecchio ebolliscopico di Bekmann (modello 1903) a corrente di vapore e condensazione continua del solvente (1): in esse si seguì il metodo seguente:

Si introduceva nel tubo esterno la quantità opportuna d'acqua, si scaldava all'ebollizione e si notavano le temperature segnate dal termometro corrispondentemente alle varie divisioni della scala incisa sul tubo di ebollizione; in questo modo si ottenevano le temperature di ebollizione dell'acqua pura nelle stesse condizioni di pressione delle esperienze immediatamente successive.

Con una buretta divisa in cinquantesimi di cmc. si era misurato il volume preciso del tubo di ebollizione corrispondentemente alle singole divisioni; quindi, portando sull'asse delle ascisse i volumi e sull'asse delle ordinate le temperature di ebollizione rispettivamente corrispondenti alle varie divisioni della scala, si tracciava la curva di ebollizione dell'acqua pura nelle condizioni dell'esperienza. Si otteneva così una linea quasi retta, poichè, data la piccolezza delle variazioni di pressione dovute all'innalzarsi di livello dell'acqua (2,5 cm.), gli aumenti di temperatura sono approssimativamente proporzionali alle altezze (e quindi ai volumi) del liquido.

Raffreddando dall'esterno si vuotava il tubo di ebollizione, vi si introduceva una quantità pesata di sostanza (ossido di cianomercurio nella prima serie, cianuro mercurico nella seconda serie di esperienze), la si portava in soluzione e si misuravano i punti di ebollizione corrispondenti a diverse altezze di livello della so-

(1) Z. f. physik. Ch., *33*, pag. 161 (1903).

luzione: dal valore dell'innalzamento del punto di ebollizione alle singole concentrazioni si calcolava il peso molecolare del composto.

Nella seconda serie, determinati così gli innalzamenti del punto di ebollizione causati dal cianuro mercurico, occorreva ancora conoscere le variazioni che avvenivano allorchè nelle soluzioni di cianuro mercurico si scioglieva dell'ossido mercurico. A tal fine si vuotava il tubo di ebollizione, lo si lavava, vi si introduceva un peso di $Hg(CN)_2$ uguale a quello di prima, vi si aggiungeva una quantità pesata di HgO, si portavano i due sali in soluzione e si leggevano i nuovi punti di ebollizione a varie altezze di livello della soluzione.

I Serie. — Determinati per l'acqua pura i punti di ebullizione T_0 corrispondenti alle varie altezze di livello, si introdussero nel tubo ebulliscopico grammi 0,300 di ossido di cianomercurio e si fece passare una viva corrente di vapore. Il sale si disciolse così abbastanza presto, decomponendosi però parzialmente per separazione di HgO. Si lessero i nuovi punti di ebollizione T in corrispondenza alle varie altezze di livello della soluzione e si calcolarono da queste i volumi e quindi le concentrazioni spettanti alla soluzione nelle successive letture. Per differenza tra i valori di T e quelli dell'acqua T_0 alle stesse altezze di livello (ottenuti questi ultimi dalla curva per interpolazione) si ottennero i valori I degli innalzamenti del punto di ebollizione: da questi col sussidio della formula (Beckmann, loco citato).

$$M = 5{,}4 \; \frac{100 \, . \, a}{b \, . \, I}$$

vennero calcolati i valori spettanti al peso molecolare.

Nella seconda esperienza la sostanza venne introdotta nel tubo ebulliscopico freddo, ricoperta e sbattuta con 5 cmc. d'acqua fredda e quindi si portò lentamente all'ebollizione con la corrente di vapore; queste cautele erano destinate a rendere più piccola possibile la decomposizione del sale.

I dati sperimentali sono riassunti nelle seguenti tabelle: i volumi V sono espressi in cmc.

Tabella XIV.

		Acqua + grammi 0,300 di $(HgCN)_2O$		
V	T	T_0	I	Peso molecolare
5,42	0°,105	0°,003	0°,102	293
6,59	» 105	» 018	» 087	282,5
7,41	» 100	» 030	» 070	312
7,94	» 100	» 037	» 063	323,8

Tabella XV.

		Acqua + grammi 0,410 $(HgCN)_2O$		
V	T	T_0	I	Peso molecolare
6,12	0°,126	0°,012	0°,114	317,3
6,66	» 132	» 020	» 112	296,8
6,88	» 134	» 023	» 111	289,9
7,25	» 134	» 027	» 107	285,4
7,56	» 133	» 032	» 101	289,9
8,40	» 132	» 043	» 089	296

Anche i risultati di queste misure, come quelli dedotti delle misure crioscopiche, portano ad ammettere per il sale disciolto la formola semplice HgCN.OH e non quella doppia $Hg(CN)_2.HgO$, ovvero $Hg(CN)_2.Hg(OH)_2$ (peso mol. = 468 e rispett. 486).

Gli scarti dal valore teorico del peso molecolare sono da attribuirsi alla decomposizione parziale (con separazione di HgO) del composto, decomposizione che causava naturalmente una diminuzione nella concentrazione molecolare e quindi nell'innalzamento del punto di ebollizione.

II Serie. — 1° Determinati i punti di ebollizione T^0 dell'acqua pura alle varie altezze di livello in queste condizioni sperimentali, si introdussero gr. 2,520 di cianuro mercurico purissimo nel tubo

ebulliscopico, si aggiunse un po' d'acqua e si portò quindi all'ebollizione mediante la corrente di vapore: il sale si disciolse completamente e rapidamente. Facendo le differenze tra i punti di ebollizione T di questa soluzione e quelli T_0 dell'acqua agli stessi volumi V (in cmc.) si ottennero gli innalzamenti I causati dal cianuro mercurico: da questi valori, essendo note le concentrazioni C (in gr.-mol.), venne calcolato il peso molecolare del cianuro mercurico.

2° Si introdussero nel tubo ebulliscopico gr. 2,520 di cianuro mercurico e gr. 0,520 di ossido giallo di mercurio, che vennero ricoperti con qualche cmc. d'acqua e quindi disciolti e portati all'ebollizione con la corrente di vapore; come nella precedente esperienza dai volumi V (in cmc.) vennero calcolate le concentrazioni del cianuro e dell'ossido.

Vennero poi tracciate le curve di ebollizione della soluzione di cianuro mercurico e di quella di cianuro ed ossido e dal loro confronto si dedussero le variazioni E causate dall'ossido di mercurio. Accanto a queste, nella colonna E_1, sono calcolate le variazioni che teoricamente avrebbero dovuto esser causate dall'ossido quando le sue molecole fossero esistite nella soluzione completamente libere ed indipendenti: i valori di E_1 vennero ottenuti moltiplicando le concentrazioni dell'ossido di mercurio per l'innalzamento molecolare 0,54.

3° Vennero introdotti nel tubo ebulliscopico gr. 2,520 di $Hg(CN_2)$ e gr. 0,790 di HgO nella speranza di ottenere, per causa della maggior concentrazione di ossido, dei valori di E più grandi. L'esperienza non ebbe però esito soddisfacente, perchè non solo non si riuscì a portare in soluzione tutto l'ossido, ma questo si trasformò quasi completamente in croste bianco-giallastre che restarono indisciolte.

I dati sperimentali sono compendiati nelle tabelle seguenti:

TABELLA XVI.

		Acqua + grammi 2,250 di $Hg(CN)_2$				
V	Mol. $Hg(CN)_2$ per litro	T	T_0	I	Peso molecolare trovato	Peso molecolare teorico
6,30	1,5872	0°,75	— 0°,064	0°,814	265,3	252,08
6,66	1,5010	» 73	» 059	» 789	258,9	
6,97	1,4350	» 70	» 055	» 755	258,5	
7,61	1,3142	» 65	» 046	» 696	256,9	
8,28	1,2074	» 60	» 038	» 638	257,6	

TABELLA XVII.

			Acqua + gr. 2,520 di $Hg(CN)_2$ e gr. 0,200 di HgO				
V	Mol. $Hg(CN)_2$ per litro	Mol. HgO per litro	T	T_0	I	E	E_1
5,86	1,7080	0,1581	0°,860	— 0°,070	0°,930	0°,068	0°,085
6,47	1,5448	0,1430	» 800	» 062	» 862	» 055	» 077
6,88	1,4534	0,1346	» 750	» 055	» 805	» 049	» 072
7,18	1,3928	0,1290	» 725	» 052	» 777	» 045	» 070
7,41	1,3492	0,1250	» 700	» 049	» 749	» 043	» 067
7,72	1,2962	0,1200	» 675	» 045	» 720	» 041	» 065
8,10	1,2346	0,1143	» 650	» 040	» 690	» 039	» 061
8,49	1,1780	0,1090	» 625	» 035	» 660	» 037	» 059

TABELLA XVIII.

Acqua + gr. 2,520 di $Hg(CN)_2$ e gr. 0,790 di HgO			
V	T	T_0	I
6,44	0°,65	— 0°,062	0°,712
7,18	» 62	» 053	» 673
7,79	» 58	» 044	» 624
8,55	» 55	» 034	» 584

Dalla tabella XVI risulta che col metodo ebulliscopico si ottengono pel cianuro mercurico dei valori molto prossimi a quelli richiesti dalla formula $Hg(CN)_2$.

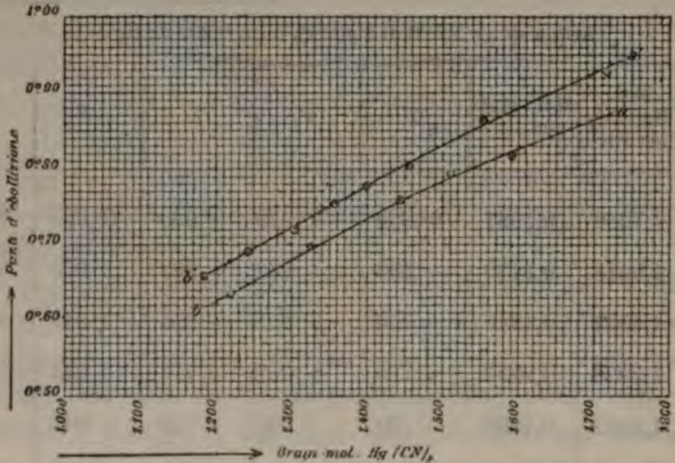


FIG. 6.

Coi dati delle tabelle XVI e XVII vennero tracciate le curve rappresentate nella fig. 6: *a b* è la curva dei punti di ebollizione del cianuro mercurico, *a' b'* quella della soluzione di gr. 0,200 di HgO nel cianuro mercurico. Come si vede, la seconda sta tutta al di sopra della prima, il che vuol dire che l'ossido mercurico, sciogliendosi nelle soluzioni di $Hg(CN)_2$, dà origine ad innalzamenti del punto di ebollizione. Resta quindi confermato da queste esperienze che l'ossicianuro non si forma già per addizione di 1 mol.

di HgO ad 1 mol. di $Hg(CN)_2$ e non ha quindi la formola $Hg(CN)_2.HgO$, ovvero $Hg_2O.(CN)_2$, poichè in questo caso l'ossido mercurico dovrebbe sciogliersi nelle soluzioni di cianuro *senza modificarne affatto i punti di ebollizione.*

Se si confrontano i valori di E, cioè gli innalzamenti che si osservarono, con quelli teorici E_1, si vede che i primi sono tutti alquanto più bassi dei secondi: la cosa si può spiegare ammettendo che in queste condizioni sperimentali, in presenza cioè di un rilevantissimo eccesso e di una elevata concentrazione di cianuro, si formino, accanto alle molecole semplici HgCNOH altre molecole più complesse. La cosa si presenta d'altronde come non improbabile quando si pensi che questo fatto venne osservato pressochè costantemente nei vari sali complessi precedentemente studiati.

Si prendano infine in esame i dati della tabella XVIII; qui si trovano degli innalzamenti I che sono più deboli, a parità di volume della soluzione, di quelli contenuti nella tabella XVI. La cosa era d'altronde facilmente prevedibile, poichè l'ossido di mercurio non solo non si era disciolto che in minima parte, ma aveva formato delle croste, apparentemente assai dure, di un nuovo composto insolubile (probabilmente si trattava del composto 3HgO. $Hg(CN)_2$ insolubile nell'acqua che è stato descritto da Kühn) ed aveva quindi causato una diminuizione nella concentrazione molecolare complessiva della soluzio e, donde i minori innalzamenti osservati nel punto di ebollizione.

c) Conducibilitá elettrica.

Le conducibilità molecolari delle soluzioni di idrato di cianomercurio che sono riferite nella tabella XIX vennero misurate alla temperatura di 25° tra elettrodi di platino platinato: i volumi V rappresentano il numero di litri in cui è disciolto 1 gr.-mol. del composto HgCN OH, ossia $^1/_2$ gr.-mol. di ossicianuro solido $(HgCN)_2O$.

TABELLA XIX.

V (litri	32	64
Λ	0,138	0,157

Si tratta dunque di un composto estremamente poco dissociato, la cui conducibilità è dello stesso ordine di quella del cianuro mercurico ($\Lambda_{32\ molecolare} = 0,18$).

d) *Variazione della concentrazione agli elettrodi durante l'elettrolisi.*

Vennero effettuate due serie di esperienze; nella prima si misurarono soltanto le variazioni della concentrazione della base, nella seconda invece vennero studiate pure le variazioni di concentrazione subite dal cianogeno. In entrambi i casi vennero impiegate soluzioni di idrato di cianomercurio pressochè sature a 26° circa, soluzioni cioè che contenevano approssimativamente $^1/_{30}$ di molecola di $(HgCN)_2O$ per litro: le esperienze vennero effettuate alla temperatura di 28°-30°. Si impiegò l'apparecchio rappresentato nella figura 7, che era costituito da due tubi di vetro robusto, del dia-

Fig. 7.

metro di 4 cm. circa combacianti perfettamente l'un coll'altro per mezzo di un orlo piano, smerigliato: frammezzo a questi due orli anulari veniva premuto, mediante un sistema di anelli metallici, un disco di carta pergamenata che serviva a separare la camera anodica da quella catodica. L'apparecchio se non si prestava a misure quantitative, corrispondeva invece ottimamente al requisito di offrire le condizioni più favorevoli per ottenere la massima conducibilità possibile, requisito che assume un'importanza addirittura predominante nel caso di liquidi pochissimo conduttori. Le elettrolisi vennero effettuate tra elettrodi di platino liscio passanti attraverso ad uno dei due fori di cui eran muniti i tappi: per causa della debolissima conducibilità dell'elettrolita si dovettero impiegare correnti con tensioni assai elevate (410 volta). Queste vennero ottenute inserendo in serie due batterie di accumulatori e la corrente continua della conduttura centrale della città (240 volta).

I Serie. — Vennero fatte due esperienze. Nella prima si in-

trodussero 50 cmc. di soluzione in ognuna delle due camere e si elettrizzò per 3 ore precise: l'intensità non rimase costante, ma, dopo un rapido abbassamento all'inizio, andò in seguito aumentando lentamente; l'intensità media fu di 0,008 ampère. Le soluzioni restarono perfettamente limpide; all'anodo si ebbe sviluppo gassoso e dopo qualche tempo si formò una leggera patina gialla di HgO sull'elettrodo; al catodo si depositò mercurio metallico e non si ebbe punto sviluppo di gas (almeno visibilmente). Dopo l'elettrolisi le due soluzioni erano perfettamente inodore; esse vennero introdotte immediatamente in matracci a tappo smerigliato e pesate; col sussidio della densità se ne calcolò quindi il volume. Si trovò:

Soluzione anodica: $V =$ cmc. 47,96
» catodica: $V =$ » 50,57

Si ebbe dunque un aumento di volume al catodo ed una diminuzione all'anodo, mentre un certo volume di liquido rimase assorbito dalla membrana ed aderente alle pareti.

La soluzione anodica	richiese	25,9	cmc.	di HCl	decinormale
» catodica	»	30,61	»	»	»
25 cc. di soluz. orig.	»	16,7	»	»	»
Il deposito anodico di HgO	»	0,19	»	»	»

Dopo l'esperienza si trovò adunque meno base di quanta ne esistesse prima e, precisamente, se ne trovò una quantità corrispondente a

5,46 cmc. di HCl decinormale in meno nella soluzione anodica
2,76 » » » » » » catodica

La diminuzione complessiva (8,22 cmc.) corrisponde appunto approssimativamente alla quantità di corrente impiegata, poichè 0,024 amp.-ora (quantità di elettricità press'a poco adoperata) scaricano una quantità di ioni OH· corrispondenti a 8,9 cmc. di acido decinormale.

Nella seconda esperienza si introdussero 55 cmc. della stessa soluzione in ognuna delle due camere e si operò nelle medesime condizioni di prima.

Durata = 180'. Intensità media = 0,006 ampère.
Soluzione anodica: $V =$ cmc. 53,59
» catodica: $V =$ » 55,54

Si ebbe dunque anche in questo caso un aumento di volume della soluzione catodica. La quantità di base corrispondeva:

nella soluzione anodica	a	30,8	cmc. di HCl decinormale	
» » catodica	a	34,7	» »	»
nel deposito anodico di HgO	a	0,11	» »	»

Durante l'elettrolisi (0,018 amp.-ore) scomparve quindi una quantità di base corrispondente a

4,46 cmc. di HCl decinormale dalla soluzione anodica
1,96 » » » » » catodica

e complessivamente, a 6,42 cmc. di acido, cioè una quantità prossima a quella che viene decomposta dalla quantita di corrente impiegata (quantità corrispondente a 6,71 cmc. di acido decinormale).

Le due esperienze innanzi descritte permettono di concludere che agli elettrodi si scaricano rispettivamente gli ioni OH' e $Hg^{\cdot\cdot}$ e che questo fenomeno deve corrispondere quasi quantitativamente alla corrente passata: si può quindi per le ragioni innanzi esposte, escludere che al trasporto della corrente prendano parte ioni $Hg_2O^{\cdot\cdot}$ o $Hg_2(CN)_2^{\cdot\cdot}$, ecc.

II Serie. — Si analizzò anzitutto la soluzione che venne preparata per questa esperienza (scaldando un eccesso di ossido di cianomercurio con acqua a 50°, lasciando raffreddare a 25° e filtrando):

1° 50 cmc. di essa richiesero 33,1 cmc. di acido decinormale: la soluzione è quindi 0,066 norm.. rispetto alla base.

2° 50 cmc. vennero alcalinizzati con 35 cmc. di idrato sodico doppio normale, trattati con gr. 0,35 di alluminio in polvere, e, dopo filtrazione, vi si dosò il cianogeno col metodo di Liebig: vennero impiegati 17,0 cmc. di soluzione decinormale di $AgNO_3$ per ottenere l'inizio di un intorbidamento persistente; la soluzione è quindi 0,068 normale rispetto al cianogeno.

Vennero introdotti 60 cmc. precisi di questa soluzione in ognuna delle due camere dell'apparecchio e si elettrolizzò impiegando elettrodi maggiori che nelle due precedenti esperienze, e posti a minor distanza, a fine di avere una maggiore intensità, ma mantenendo una densità press'a poco uguale a quella di prima (questa precauzione fu presa a fine di allontanare il pericolo di scaricare gli ioni dell'acqua). Nel circuito venne pure inserito un milliamperometro

ed un voltametro al argento: l'intensità andò lentamente aumentando da 0,015 a 0,023 ampère, la media fu di 0,018 ampère. All'anodo si ebbe il solito sviluppo gassoso e formazione di una sottile patina di HgO sull'elettrodo, al catodo si depositò mercurio, ma, visibilmente, nessuna bolla di gas; ad elettrolisi compiuta le soluzioni erano perfettamente limpide ed inodore.

Durata complessiva = 150'.
Peso di argento deposto nel voltametro = gr. 0,1835.
Volume della soluzione anodica = cmc. 57,43
» » » catodica = » 61,10

Si ebbe dunque, come già nelle due precedenti esperienze, un aumento di volume al catodo.

Analisi della porzione anodica. — 1° L'intera soluzione richiese, per la neutralizzazione 27,63 cmc. di acido decinormale; l'ossido di mercurio deposto nell'anodo era in quantità equivalente a 0,21 cmc. di HCl decinormale: quindi si trovò complessivamente nella soluzione anodica una diminuzione della base corrispondente a 9,72 cmc. di acido decinormale.

2° Nella stessa soluzione, dopo riduzione con alluminio in presenza di alcali, si dosò il cianogeno con metodo di Liebig; vennero impiegati 15,5 cmc. di soluzione decinormale di nitrato d'argento. Quindi durante l'esperienza andò via una quantità di CN corrispondente a 4,03 cmc. di $AgNO_3$ decinormale.

Analisi della porzione catodica. — 1° L'intera soluzione richiese 33,85 cmc. di acido decinormale; si ebbe, quindi, nella concentrazione della base, una diminuzione corrispondente a 6,11 cmc. di acido decinormale.

2° Dopo riduzione con alluminio richiese 24,9 cmc. di soluzione decinormale di $AgNO_3$ per dare intorbidamento persistente: quindi, durante l'elettrolisi, è migrata nella soluzione catodica una quantità di CN corrispondente a 4,23 cmc. di soluzione decinormale di $AgNO_3$.

Calcolo dei risultati. — Complessivamente venne decomposta una quantità di base corrispondente a 15,83 cmc. di acido decinormale, mentre, dal peso di argento deposto nel voltametro, si calcola che era passata tanta corrente da decomporre una quantità di base corrispondente a 17,01 cmc. di acido decinormale.

Pel calcolo esatto occorre però tenere presente che l'analisi venne fatta, dopo l'elettrolisi, sopra 57,43 + 61,10 = 118,53 cmc. di soluzione, mentre se ne erano introdotti 120 cmc. precisi: siccome anche nei rimanenti 1,47 cmc., che rimasero aderenti alle pareti ed alla membrana, avvenne, nella concentrazione della base, una diminuzione che si può ammettere identica a quella avvenuta nel resto della soluzione, si deve concludere che la corrente decompose complessivamente una quantità di base un po' maggiore, corrispondente cioè a 16,03 cmc. di acido decinormale.

Dai risultati analitici sopra riassunti si deduce quindi che la decomposizione della base all'anodo rappresenta bensì il fenomeno principale, ma non è già il solo che avvenga pel passaggio della corrente elettrica.

In quanto alla funzione del cianogeno, l'esperienza non può lasciar dubbio alcuno: dalla media delle analisi delle due soluzioni anodica e catodica risulta che dalla prima migrò nella seconda una quantità di CN corrispondente a 4,13 cmc. di soluzione decinormale di $AgNO_3$, ossia migrarono gr. 2,604 × 0,00413 × 2 = gr. 0,02151 di CN. Se il cianogeno migrò verso il catodo, doveva dunque far parte del catione, e questo, data la formola semplice che si dimostrò spettare al composto, non può essere che $HgCN^{\cdot}$.

Resta dunque dimostrato che l'elettricità viene trasportata verso il polo positivo dagli ioni OH' e verso il polo negativo dagli ioni $HgCN^{\cdot}$: quindi il composto pochissimo dissociato dal quale questi ioni si originano altro non è che *idrato di cianomercurio* HgCNOH. All'anodo si scaricano gli ioni OH', mentre al catodo non si scaricano gli ioni complessi $HgCN^{\cdot}$, ma, analogamente a quanto si è osservato in tutti i casi analoghi, gli ioni $Hg^{\cdot\cdot}$ meno elettroaffini, che si debbono generare continuamente dai primi con una velocità abbastanza grande per bastare da soli (data la debole intensità di corrente impiegata) al deposito delle cariche elettriche sull'elettrodo.

Torino, Laboratorio d'elettrochimica del R. Politecnico.

Solubilità dei veri e falsi tannati di chinina.

Nota di F. MURARO.

(*Giunta il 30 gennaio 1908*).

L'interessante discussione sul tannato di chinina, che particolarmente si svolse in seno al nostro Consiglio Superiore di Sanità, portò nel campo chimico ottimo contributo di cognizioni su di tale composto. In modo speciale intendo qui accennare alle due pregevoli pubblicazioni: P. Spica e U. Paziente « *Ricerche sul tannato di chinina e sui cioccolattini al tannato di chinina* (¹) », e P. Biginelli « *Veri e falsi tannati di chinina commerciali* (²), la prima che tratta essenzialmente della solubilità del tannato di chinina in rapporto al suo assorbimento nell'organismo, e l'altra che tende a far conoscere una nuova categoria di tannati, i veri tannati di chinina, differenziandoli dai falsi fino allora non creduti tali.

Queste pubblicazioni che stanno a dimostrare come poco ed inesattamente si conoscesse prima su questa sostanza aprono nuovo campo di studio e presentano nuovi problemi da risolvere.

Mettendo pertanto in relazione le due note, ne risulta come le ricerche fatte sulla solubilità di uno fra i tannati di chinina si debbano estendere ai nuovi composti, poichè nel caso di non inferiore solubilità, questi senza dubbio, per gli altri caratteri, sono nella pratica da preferirsi. Tale precisamente lo scopo che mi sono proposto.

Ho istituiti i saggi di solubilità su due tannati veri che all'analisi mi risultarono della composizione: I. $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_{14}H_{10}O_9.4H_2O$ — II. $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2(C_{14}H_{10}O_9)_3.8H_2O$ (³), e su di un falso tannato della formula $C_{20}H_{24}N_2O_2.H_2SO_4.5C_{14}H_{10}O_9.14H_2O$.

Il primo tannato vero fu preparato versando lentamente in una soluzione di una parte di chinina in alcool di 95°, una soluzione pure in alcool dello stesso grado di una parte di acido tan-

(¹) Atti R. Ist. Veneto, 1907.

(²) Gazz. chim. ital., settembre 1907.

(³) Questo sale, ottenuto costantemente nelle condizioni di esperienza sopradette non corrisponde ad alcuno di quelli descritti dal Biginelli (l. c.): mi sembra pertanto interessante uno studio più completo sopra le varie combinazioni della chinina coll'acido tannico; ciò che mi propongo di fare.

nico, ed agitando. Il precipitato venne raccolto su di un filtro, lasciato gocciolare, asciugato fra carta ed esposto all'aria fino a che si ridusse facilmente in polvere per triturazione in mortaio. È in polvere leggera, di colore bruno sporco.

Il secondo fu ottenuto seguendo lo stesso metodo, ma con soluzioni, ambedue in alcool di 95°, di chinina parte una e di acido tannico parti 2. Si presenta come polvere meno leggera e di colore bianco sporco più intenso del precedente.

Il falso tannato si ebbe versando poco a poco una soluzione in acqua distillata di acido tannico parti 2, in una soluzione pure acquosa di bisolfato di chinina parte una, mantenuta in agitazione. Il precipitato fu subito raccolto su filtro ed aspirato alla pompa, passato poi in un bicchiere fu spappolato con acqua ed aspirato di nuovo alla pompa: in fine venne fuso nel doppio del suo volume d'acqua a circa 70°, ed essiccato all'aria alla temperatura di 30°. Si ottiene così in polvere di colore giallo-paglierino.

L'acqua di cristallizzazione in questi composti fu determinata per riscaldamento della sostanza a 100°, in corrente d'aria secca, la chinina per estrazione con etere, dopo trattamento con soluzione di soda caustica e l'acido solforico nel falso tannato, per precipitazione con nitrato di bario del liquido ottenuto dalla separazione della soluzione eterea, acidificato fortemente con acido nitrico.

Riporto qui le medie ottenute nelle analisi dei composti sopradescritti:

I. *Tannato vero* $C_{20}H_{24}N_2O_2.C_{14}H_{10}O_9.4H_2O$.

Calc.: acqua 10,02; chinina 45,12; trov.: acqua 10,15; chinina 44,83.

II. *Tannato vero* $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2(C_{10}H_{14}O_9)_3.8H_2O$

Calc.: acqua 8,19; chinina 36,85; trov.: acqua 8,07; chinina 36,54.

Falso tannato $(C_{20}H_{24}N_2O_2.H_2SO_4)_2.(C_{10}H_{14}O_9)_5.14H_2O$.

Calcolato: acqua 9,31; chinina 23,94; acido solforico 7,28.
Trovato: acqua 9,42; chinina 23,55; acido solforico 7,77.

Le prove per la solubilità furono fatte nelle identiche condizioni per i tre composti e cioè successivamente nei solventi acqua, soluzione di acido cloridrico 1 $^0/_{00}$ e soluzione di acido cloridrico 3 $^0/_{00}$,

tenendo continuamente agitato il liquido, in presenza di un eccesso di sostanza, per un'ora a 37° C. Sul liquido prelevato fu determinata la chinina col metodo volumetrico, usando come indicatore l'ematossilina in soluzione alcoolica. Espongo i risultati ottenuti:

Solubilità in acqua:

		Chinina (in 100 gr.)	Tannato di chinina
Tannato vero	I°	0,00	—
» »	II°	0,00	—
Falso tannato		0,082	0,313

Solubilità in acido cloridrico 1 °/₀₀:

		Chinina (in 100 gr.)	Tannato di chinina
Tannato vero	I°	0,443	0,981
» »	II°	0,448	1,210
Falso tannato		0,195	0,847

Solubilità in acido cloridrico 3 °/₀₀:

		Chinina (in 100 gr.)	Tannato di chinina
Tannato vero	I°	1,645	3,656
» »	II°	1,760	4,756
Falso tannato		0,359	1,560

Pertanto nelle condizioni di esperienze sopra descritte i veri tannati sono insolubili in acqua (¹); nell'acido cloridrico si sciolgono nelle quantità non inferiori a quelle richieste per la loro trasformazione in bicloridrato di chinina, impiegando perciò tutto l'acido presente. Evidentemente l'acido cloridrico sposta da detti composti l'acido tannico e porta in soluzione la chinina quasi esclusivamente sotto forma di bicloridrato. Il comportamento dei due sali rispetto a detti solventi è identico, e la loro solubilità molto approssimativamente uguale.

Il falso tannato, mentre è un po' solubile nell'acqua, lo è meno nell'acido cloridrico, che i tannati veri, e rispetto alla chinina, approssimativamente secondo il rapporto 1 : 2,3 nell'acido cloridrico all'1 °/₀₀; 1 : 4,7 nell'acido cloridrico al 3 °/₀₀. È da notarsi in fine che mentre i due tannati veri tendono a liberare acido tannico,

(¹) In ambedue i casi passano in soluzione traccie di acido tannico: ciò è provato dalla colorazione rosso-bruna che il liquido, pure rimanendo limpido, assume per trattamento con idrato sodico.

trasformandosi in tannati più basici (¹), il falso tannato tende a trasformarsi in composto più ricco in acido tannico: di fatti per molti prolungati lavaggi con acqua sono arrivato ad ottenere dal falso tannato descritto un composto che all'analisi mi diede i seguenti risultati:

Acqua 11,30 ; Chinina 19,75 ; Acido solforico 5,93

e corrispondente approssimativamente alla formola (²):

$$(C_{20}H_{24}N_2O_2.H_2SO_4)_2.(C_{14}H_{10}O_9)_7.22H_2O$$

Calcolato: acqua 11,30; chinina 18,53; ac. solforico 5,60.

Le stesse prove potranno essere ripetute sugli altri sali della chinina coll'acido tannico.

Milano, Laboratorio Chimico degli Stabilimenti Carlo Erba, dicembre 1907.

Impiego del minerale di zolfo di Sicilia per la preparazione dell'acido solforico (³).

Nota di GIUSEPPE ODDO.

Imperversando nella scorsa estate la grave crisi degli zolfi in Sicilia (⁴), dovuta, com'è noto, all'entrata quasi improvvisa in com-

(¹) Tanto viene provato oltre che dalla presenza di acido tannico nel saggio della solubilità in acqua, anche per il fatto che mettendo a reagire, nella preparazione del II° tannato, una parte di chinina e due parti di acido tannico, si ottiene un sale con una parte di chinina per 1 ¹/₂ di acido tannico.

(²) La maggiore percentuale di chinina e, quasi in rapporto, di acido solforico, sul calcolato, stanno ad indicare la presenza di piccole quantità di composto meno ricco in acido tannico, tendente sempre a perdere bisolfato di chinina, continuandone il lavaggio.

(³) Ciò che dirò per la Sicilia varrà evidentemente anche per i minerali di zolfo della Romagna e delle Marche, ecc., di produzione più limitata. Mi risparmierò quindi di ripeterlo caso per caso.

(⁴) È la più importante delle industrie minerarie nazionali. Dalla *Rivista del Servizio Minerario* del 1905, pubblicata dal Corpo reale delle Miniere, p. XIX e XX, si rileva che nelle 743 miniere attive di zolfo lavorano 32.830 operai, e si ebbe la produzione di tonn. 3.760.534 di minerale, del valore, sui piani delle miniere (ibid. p. 40) di lire 42.828.381. Questa cifra rappresenta

mercio, in larga misura, dello zolfo della Luisiana, spinto dalla preoccupazione che destava la triste sorte di quelle numerose popolazioni e dall'affetto alla mia isola natale, il 3 agosto u. s. mi permetteva scrivere a S. E. Francesco Cocco Ortu, Ministro d'Agricoltura, Industria e Commercio, proponendogli un'innovazione radicale in questa industria, cioè « di far mettere in commercio, anzichè soltanto zolfo fuso cristallizzato, come si è praticato sempre, anche il minerale di zolfo ricco, quale si ricava dalle miniere — che da noi soltanto viene estratto finora — destinandolo senz'altro alla preparazione dell'acido solforico. Evitando, io diceva, con questo espediente, le perdite che si hanno nell'estrazione dello zolfo, le quali fanno elevare il prezzo di produzione, ed aprendo la via per un nuovo e largo consumo, l'industria solfifera siciliana ritornerà presto a prosperare e lottare vittoriosamente su tutti i mercati, non esclusi quelli americani ».

Avvalorava questa mia proposta con dati statistici, mostrava quanto grande fosse il consumo mondiale dell' acido solforico, quali inconvenienti presenta la preparazione della corrente d'anidride solforosa dalle piriti, e quali vantaggi opposti si lasciavano prevedere coll'impiego del minerale di zolfo, e concludeva: « Sono sicuro che l'E. V. vorrà pigliare in considerazione questa mia proposta e ordinare subito delle esperienze di confronto sulla preparazione dell'acido solforico coi minerali di zolfo rispetto alle piriti. E se, come non ne dubito, i risultati confermeranno le mie previsioni, son sicuro che l'E. V. vorrà completare l'opera benefica, sollecitando tutti i provvedimenti adatti a facilitare e ren-

---

circa la metà del valore totale della produzione in quell'anno di tutte le industrie minerarie che si esercitarono nel continente e nelle isole italiane; le quali diedero, assieme con quella dello zolfo, lire 88.942.669, con l'impiego complessivo di 61.712 operai. In Sicilia soltanto furono attive in quell'anno 716 miniere di zolfo, produssero tonn. 3.529.696 di minerale, del valore di L. 39.103.054 (ibid. p. 40).

La medesima Rivista del 1906, ora edita, ci mostra la gravità della crisi (pag. XXIII e XXIV) perchè il numero delle miniere di zolfo coltivate in tutta Italia discese in un anno a 609, la produzione a tonn. 3.273.901 di minerale, del valore di lire 36.910.901, con l'impiego di 29.206 operai; mentre al contrario tutta la produzione mineraria nazionale, compresi i minerali di zolfo, salì a lire 92.717.592, con l'impiego complessivo di 60.186 operai. In Sicilia soltanto rimasero attive 584 miniere di zolfo, si produssero tonn. 3.049.864 di minerale, del valore di L. 33.660.942.

dere più economici i metodi d'estrazione e di trasporto del minerale di zolfo di Sicilia ».

Ben raramente sarà avvenuto di trovare più largo e più vivo consenso in un Ministro di quello che ebbi la fortuna io con S. E. Cocco Ortu. Tutto intento, come Egli era, non solo a rendere meno aspra la crisi con saggi provvedimenti finanziari, ma a cercarne una soluzione definitiva, con vivo interessamento volle presto istituite le esperienze di confronto tra pirite e minerale di zolfo per la preparazione dell'acido solforico, ne affidò a me l'incarico, e mise in pochi giorni a mia disposizione in Continente le 40 tonnellate di minerale di Sicilia, che gli chiesi a tale scopo; cosicchè il 28 agosto io mi trovava già in fabbrica al lavoro presso il Regio Polverificio Militare sul Liri.

A Lui, che si è reso, per tutta l'opera sua, singolarmente benemerito della Sicilia, vadano anzitutto i miei vivi sentimenti di ammirazione e di riconoscenza; a Lui l'augurio che nessuna difficoltà, vera o fittizia, valga ad arrestare il suo entusiasmo per dar compimento sollecito ad un'opera che, mentre riguarda in modo più speciale la Sicilia, interessa tutto il mondo chimico industriale italiano ed estero.

I risultati delle esperienze furono davvero superiori ad ogni aspettativa. Affinchè possano riuscire evidenti per mezzo d'opportuni confronti, e si possano vincere subito le diffidenze solite a comparire al sorgere di una nuova industria, pubblico in questo periodico la relazione che ho presentato al Ministro il 7 ottobre, facendo qui pure precedere alcuni cenni sui motivi pei quali le piriti riuscirono a spostare lo zolfo, e una rassegna rapida sui pregi e difetti che nelle diverse fasi della preparazione dell'acido solforico presentano l'impiego dello zolfo, delle piriti e di altri prodotti in uso.

I.

Cenni storici.

Era trascorso poco meno di un secolo da che erano sorte le prime camere di piombo per la preparazione industriale dell'acido solforico ([1]), e per alimentarle si era bruciato esclusivamente zolfo

([1]) La prima camera di piombo fu immaginata dal dott. Roebuk a Birmingham nel 1746.

di Sicilia, quando nel 1838 Ferdinando II di Borbone concesse alla casa Taix e C. di Marsiglia il monopolio dell'esportazione dello zolfo; e questa ne triplicò subito il prezzo di vendita, sollevandolo da 12,50 a lire 35 il quintale.

Spinto dalle gravi strettezze in cui si trovarono ad un tratto molte industrie dipendenti dall'acido solforico, tra le quali quella importantissima del carbonato sodico, Michele Perret riuscì a dimostrare, a Chassy, che la pirite di ferro, così diffusa in molte nazioni, si poteva sostituire allo zolfo nella preparazione dell'acido solforico.

La scoperta trovò subito successo: dentro un anno da quell'aumento inconsulto di prezzi in Inghilterra si pigliavano 15 brevetti per l'impiego delle piriti di ferro, ed un numero ancor maggiore per la preparazione dello zolfo libero dalle piriti, dal gesso, ecc.

Il monopolio della casa Taix e C. non durò invero a lungo, perchè le pressioni diplomatiche dell'Inghilterra costrinsero il re di Borbone a toglierlo ([1]); e, con l'abbassarsi di nuovo del prezzo dello zolfo, alcune fabbriche tornarono a bruciarne; ma l'emancipazione era avvenuta. Da una parte i proprietari di miniere di piriti ne facilitarono l'uso col buon mercato, ed i consumatori col perfezionamento dei forni per arrostirle; dall'altra invece i produttori di zolfo di Sicilia non si accorsero nemmeno del terribile concorrente ch'era sorto; perchè, nella esclusività quasi assoluta che godevano nell'emporio mondiale, col progredire delle industrie e l'estendersi delle reti di commercio sorgevano altre applicazioni ([2]) e si aprivano nuovi sbocchi; per cui le richieste, anzichè diminuire, continuarono a crescere ([3]); e nessuno si curava di sapere, come pur troppo ancora oggi, gli usi a cui veniva destinato.

Potè pertanto l'impiego della pirite continuare ad estendersi non disturbato in tutte le nazioni; e già nel 1867 l'Inghilterra delle

([1]) G. Lunge, Handbuch d. Soda-Industrie, I. B., Handbuch der Schwefelsäure-Fabrikation, III Aufl. (1903) pag. 29.

([2]) Basterà rammentare, a mo' d'esempio, che nel 1845 faceva la sua prima comparsa in Europa l'oidio delle viti, in una serra a Margate in Inghilterra; e nel 1850 se n'era constatata la presenza in Francia, in Italia, in Spagna ed in altre regioni, portando ad un consumo annuale di zolfo, per combatterlo, che si calcola ora annualmente di circa tonn. 100.000.

([3]) Si calcola che in Sicilia sino al 1830 si siano prodotti in tutto tonnellate 2.000.000 di zolfo; dal 1830 al 1870 tonn. 4.240.000, e dal 1870 al 1880 tonn. 2.250.000. Nel 1890 se ne produssero tonn. 320.000; nel 1891 tonn. 347.568;

tonn. 170.000 di zolfo consumato per preparare acido solforico ne bruciava soltanto tonn. 20.000 di zolfo grezzo, e ne utilizzava tonnellate 150.000 dalle piriti.

Ne è valso per nulla l'aver acquistato in questi ultimi anni (1898) una grandissima importanza industriale la preparazione dell'acido solforico col metodo di contatto, che esige corrente di gas scevra di pulviscolo e d'anidride arseniosa ([1]); i fabbricanti, anzichè ricorrere allo zolfo siciliano, che l'avrebbe fornita subito come tale, e di cui se ne accumulavano frattanto ogni anno nei magazzini parecchie migliaia di tonnellate non vendute ([2]), si affaticarono a purificare quella proveniente dalle piriti, affrontando incredibili spese e disagi, sui quali avrò occasione di ritornare.

Ed oggi, salvo in rarissime fabbriche, le piriti hanno uso generale nella preparazione dell'acido solforico; tacendo d'altre applicazioni minori.

Quanta importanza abbia l'industria dell'acido solforico lo dimostra che in Italia nel 1906 si prepararono quintali 3.648.165 di

---

nel 1892 tonn. 374.359; nel 1893 tonn. 374.840; nel 1894 tonn. 366.185; nel 1895 tonn. 351.817; e per il decennio 1897-1906 sono stati pubblicati ora i seguenti dati (*Rivista del servizio minerario del 1906*, pag. 60):

Anno		Produzione		Esportazione
1897	Tonn.	475.201	Tonn.	425 369
1898	»	482.158	»	458.916
1899	»	537.093	»	490.325
1900	»	519.239	»	560.046
1901	»	537.615	»	471.373
1902	»	510.332	»	479.706
1903	»	522.274	»	491.901
1904	»	496.367	»	506.669
1905	»	539.821	»	467.744
1906	»	471.190	»	401.627

Invece nel 1899 in tutte le altre nazioni la quantità di zolfo che si produceva era soltanto (Lunge, l. c., pag. 24):

Austria	tonn.	555	Giappone	tonn.	10.241
Francia	»	11.744	Russia	»	?
Ungheria	»	116	Spagna	»	1.100
Germania	»	1.663	Svezia	»	—
Grecia	»	1.150	Stati Uniti	»	1.590

([1]) Berichte deut. chem. Gesells., XXXIV, 4069 (1901).

([2]) Vedi statistica precedente, in nota.

acido delle camere, del valore di lire 12.745.761, impiegando esclusivamente piriti, delle quali tonn. 122.364 nazionali, del valore di lire 2.080.970, e tonn. 88.928 importate (1); e quest'anno sino a tutto maggio se ne sono importate tonn. 44.244, del valore di lire 1.061.856, oltre a tonn. 3490 di piriti ramifere, del valore di lire 523.560.

La Germania a tale scopo nel 1905 importò 26 milioni di lire di piriti di ferro; e nel 1906 produsse tonn. 900.000 d'acido monoidrato. Si calcola che nello stesso anno ne produssero l'Inghilterra, sempre come monoidrato, tonn. 1.100.000; gli Stati Uniti tonnellate 850.000; la Francia tonn. 500.000, ecc., e tutto il mondo complessivamente tonn. 4.100.000 (2).

Per mostrare poi come tale produzione cresca rapidamente con gli anni, per le innumerevoli applicazioni di quell'acido ed il diffondersi sempre maggiore dei metodi razionali di fabbricazione di prodotti, concimazione di terre ed altro, basterà dire che in Italia in poco più di un decennio le fabbriche da 15 sono salite nel 1906 a 92 (3), con un consumo per più di quattro quinti dovuto alla preparazione di perfosfati; e nel 1890 la produzione mondiale si computava di tonn. 2.888.600.

L'acido solforico soltanto può dare quindi garanzia d'impiego esteso e sicuro di zolfo oggi, come per l'avvenire.

II.

Situazione attuale delle industrie degli zolfi, delle piriti e di altri solfuri nei rapporti con la preparazione dell'acido solforico.

A) *Zolfo della Luisiana e della Sicilia.* — Il giacimento di zolfo della Luisiana era stato scoperto accidentalmente nelle trivellazioni eseguite per la ricerca del petrolio e, riconosciutane subito l'importanza per quantità e qualità di prodotto, che in alcuni strati si trova quasi puro, nel 1870 si costituiva una prima Società (Calcasieu Sulphur and Mining Cy.) per coltivarlo. Ma, dopo ingenti spese, non riuscì a raggiungerlo nè con un pozzo ordinario (4), nè

(1) Rivista del servizio minerario del 1906, p. XLI, XXIII, LXVI e C.

(2) Chemicker Zeitung, XXXI (1907), p. 199. Vedi pure Lunge, l. c., p. 1075 e 1076.

(3) Citata Rivista del 1906, p. CLXXI a CLXXIII.

(4) Preussner Zeitschrift, d. deut. geol. Gesells., 1888.

con quello a rivestimento metallico Kind e Chaudron, fatto venire dal Belgio ([1]); perchè le sabbie acquifere mobili resero impossibile la continuazione dei lavori nel primo caso, e schiacciarono e contorsero nell'altro il rivestimento metallico, per cui la Società dovette abbandonare l'impresa.

Migliore fortuna non incontrarono nel 1886 la « Louisiana Sulphur Cy. » e nel 1889 la « American Sulphur Manufacturing Cy. ». Nel 1895 il territorio venne acquistato dalla « Union Sulphur Cy. », che possiede ed esercita attualmente le miniere, con lo scopo di tentarne la coltivazione col nuovo processo della fusione dello zolfo nelle viscere della terra ed estrazione allo stato liquido per mezzo di pompe, immaginato da H. Frasch per evitare le difficoltà interposte alla coltivazione diretta dai sudetti sovrapposti strati di sabbia. Passarono i primi anni di prova nell'insuccesso; ma, con una tenacia di propositi degna della più grande ammirazione, Frasch continua, senza tregua, una serie di abili tentativi e di costose esperienze, finchè nel 1904 arriva a perfezionare talmente il suo metodo da rendere remunerativa e regolare l'estrazione dello zolfo fuso e puro ([2]).

Pertanto l'esportazione dello zolfo di Sicilia negli Stati Uniti e Canadà, che nel 1902 era di tonn. 176.845, nel 1903 scese a 157.259, nel 1904 a 107.994, nel 1905 a 68.897 e nel 1906 a tonn. 37.725 ([3]).

Nel 1905 poi nel porto di Marsiglia incominciarono ad arrivare i primi carichi di zolfo americano.

L'ing. L. Baldacci nella sua bella relazione sulla visita fatta a quelle miniere nel 1905, per incarico del Ministero ([4]), dà ampie notizie della situazione e della potenzialità di quei giacimenti, della natura degli impianti e loro funzionamento, della qualità e quantità dello zolfo che si estrae, del costo alla miniera ed altrove di una tonnellata di zolfo.

Le cifre ch'egli adduce sono, per ogni verso, d'una gravità senza confronto per l'industria siciliana; poichè risulterebbe che nella Luisiana il costo della produzione dello zolfo alla miniera

([1]) Costò alla miniera lire 750.000.

([2]) Brevetto del 19 settembre 1905, 799/642.

([3]) Rivista del servizio minerario del 1906, pag. 58.

([4]) Il giacimento solfifero della Luisiana — Roma, Tip. Naz. di G. Bertero e C., 1906.

sarebbe di lire 18,43 per tonnellata (con la previsione per giunta ch'essa possa scendere presto a lire 17,75 ed anche meno); a New-Orleans, attuale porto d'imbarco, 18,43 + 5,49 = lire 23,92; nei porti americani dell'est (New-York, Boston, ecc.), 18,43 + 5,49 + 9,07 = lire 32,99; e nei porti d'Europa 18,43 + 5,49 + 15,54 = lire 39,46.

In Sicilia invece al porto più vicino d'imbarco il prezzo medio di produzione d'una tonnellata di zolfo è di lire 55 (1); poichè per ottenere K. 1000 di zolfo cristallizzato puro occorrono circa K. 6765 di minerale, che a lire 5,10 la tonnellata costano . . . L. 34,50
mano d'opera per i calcaroni . . . . » 4,30

Totale . . . L. 38,80

Ma al proprietario della miniera spetta circa un quinto della produzione, perciò le lire 38,80 rappresentano realmente le spese sostenute per poter disporre di K. 800 di zolfo, e K. 1000 costano alla miniera lire 48,50 ed al porto più vicino lire 55.

Inoltre la produzione annua della Luisiana, sempre secondo l'ing. Baldacci, potrebbe salire a tonn. 400.000; mentre le massime richieste annuali che sono state fatte da tutte la nazioni alla Sicilia, prima che fosse sorta questa concorrenza, si sono aggirate intorno a mezzo milione di tonnellate (2).

Però leggendo attentamente quella relazione dell'ing. Baldacci si ricava che la maggior parte delle notizie riportate egli non ebbe modo di raccoglierle personalmente o controllarle; ma gli furono fornite dal signor Hermann Frasch stesso, presidente della « Union Sulphur Company »; e talune, delle più interessanti, anche per lettera al di lui ritorno in Italia. È sorto quindi il dubbio che il signor Frasch abbia mirato a prepararsi le basi favorevoli per un futuro probabile accordo coi produttori siciliani, portando in mezzo a loro possibilmente lo sgomento con le cifre, ed abusando della fiducia in lui riposta dal chiarissimo ing. Baldacci, con quell'animo aperto alla verità, che ne fa un insigne cultore di scienza pura.

Sentì quindi il Governo, a buona ragione, il bisogno di nuove informazioni; e di queste ne ho trovate alcune di molto interesse

(1) Annali d'agricoltura 1890, CLXXI e Rivista del servizio minerario del 1905, pag. 43.

(2) Vedasi « Statistica di produzione ed esportazione » in una nota a margine precedente.

nella breve relazione, ancora inedita, che S. E. ebbe la cortesia di farmi leggere nell'originale, compilata dagli ingegneri L. Dompé e C. Molinari sulla visita che nel 1906, per incarico sempre del Ministero, anche essi fecero a quelle miniere.

Secondo quanto ebbero ad osservare personalmente, tra una schermitura e l'altra del signor Frasch, il prezzo di produzione dello zolfo alle miniere, per combustibile e mano d'opera, al momento della loro visita, era di L, 25,49 per tonnellata. A questa cifra bisogna poi aggiungere, essi dicono, le spese di trivellazioni, tubazioni, *derriks* e motrici di lavoro per ogni pozzo, compressione dell'aria, manutenzione degli impianti, approvvigionamenti d'acqua per l'alimentazione delle caldaie e dei riscaldatori, lavori di preparazione e di sistemazione all'esterno, ammortamento degli impianti, interesse del capitale investito nell'impresa dal suo inizio e del capitale d'esercizio, spese generali (amministrazione, direzione, tasse...), imprevisti.

Risulterebbe quindi che la spesa di produzione dello zolfo in miniera, anzichè di lire 18,43, come avrebbe voluto far credere il signor Frasch, sale ad una cifra molto più alta, la quale, se non eguaglia, si avvicina però di molto a quella dello zolfo di Sicilia [1]; e come questo quindi anche lo zolfo della Luisiana non è in condizioni di poter sostenere la concorrenza delle piriti nella fabbricazione dell'acido solforico nè nei porti vicini, nè tanto meno altrove. Perchè anche più elevata di quanto ha riferito l'ing. Baldacci sarebbe la spesa di trasporto. Da notizie da loro attinte direttamente, dalle miniere per la stazione di Brimstone al porto di New Orleans sarebbe di lire 8,29 per tonnellata (secondo Baldacci 5,49); per i porti dell'Ovest sarebbe tale, data l'enorme distanza ferroviaria, da non poter sostenere ivi la concorrenza dello zolfo del Giappone; il trasporto marittimo da New Orleans ai principali

(1) In una comunicazione fatta da uno dei firmatari della relazione — l'ing. E. Molinari — alla Redazione della Rassegna mineraria, XXVI, pagine 169, 188 e 199 (1907), trovo ch'egli calcola che una tonnellata di zolfo nella Luisiana caricata in vagone alle miniere avrebbe il prezzo di produzione di lire 28,13; a New-Orleans lire 46,42; a New-York, Boston ed altri porti dell'Est, lire 64,90; e finalmente in Europa, lire 62,31. Afferma inoltre che nel computo dei fattori del prezzo di costo ha avuto cura di non incorrere in esagerazioni; che anzi si è collocato dal punto di vista più favorevole alla produzione americana.

porti dell'Atlantico (Portland, New-York, ecc.), essendo soltanto la marina americana autorizzata ad eseguirli, sarebbe di lire 18,13 per tonnellata (secondo Baldacci lire 9,07); e soltanto in quelli dall'America all'Europa, dove sono in concorrenza le marine di tutti i paesi, la cifra concorda con quella data dall'ing. Baldacci in lire 15,54.

Inoltre, ancora un anno dopo la visita dell'ing. Baldacci, i pozzi in funzione erano rimasti tre, e la produzione media giornaliera era di tonnellate 500 — ben lontana dalla minacciata pronta produzione annuale di tonnellate 400.000.

Finalmente gl'ingegneri Dompé e Molinari hanno osservato che nella colatura dello zolfo della Luisiana si ha una certa proporzione di materiale meno puro, consistente in zolfo oscuro e spugnoso, ch'ebbero occasione di vedere nel porto di New-Orleans durante le operazioni di caricamento d'un piroscafo diretto al Canadà.

Dunque tutto lascia credere che anche per le altre applicazioni dello zolfo libero non bisogna avere in Sicilia eccessive preoccupazioni ([1]). Ma nemmeno cieca trascuranza, che oramai diventerebbe colpevole nella lotta con un concorrente abile e forte. Bisognerà conoscere bene e coltivare i mercati mondiali di zolfo puro e studiare di aprirne altri. Così facendo, anche per questa parte non mancherà mai, finchè vi sarà zolfo da estrarre, lavoro e pane ai numerosi operai ed il benessere a quella regione della Sicilia.

([1]) In America, in misura molto maggiore che altrove, si usa in alcune fabbriche lo zolfo per la produzione dell'acido solforico (Lunge, l. c., 10-11). Siccome oramai il prezzo delle piriti è salito di tanto che si potrebbe fare concorrenza perfino quasi con lo zolfo di Sicilia — e la farebbe se gl'industriali potessero avere per molti anni una certa garanzia sulla persistenza dei prezzi attuali per permettersi di mutare gl'impianti — che cosa sarebbe da dire se lo zolfo americano si producesse in sito veramente al prezzo di lire 18,43? Il signor Frasch certamente potrebbe collocarne una quantità anche tripla della sua produzione odierna a prezzi molto rimunerativi, senza aver bisogno di spingere lo sguardo sino in Europa per cercarne il collocamento nella fabbricazione della pasta di legno (Vedasi una sua conferenza in proposito riportata nella Rassegna mineraria della industria chimica, vol. XXIV, pag. 45 (1903). Vedremo più tardi come il minerale di zolfo ricco di Sicilia possa riuscire a sostituire lo zolfo locale in queste applicazioni, e perfino con maggiori vantaggi per le fabbriche d'acido solforico di quelli presentati dallo stesso zolfo puro; mentre può presentare la garanzia di lunga persistenza media dei prezzi, parallelamente alle piriti, a cui ho accennato sopra.

B) *Pirite di ferro.* — Ciò che in senso tecnico si chiama pirite molto raramente è bisolfuro di ferro puro (FeS^2); per lo più è un miscuglio di questo con ganga argillosa, calcarea o silicea, o solfato di bario, o ancora più spesso con un po' di solfuri di rame, zinco, piombo o di solfo-arseniuri. Pura contiene per 100 parti 53,33 di zolfo e 46,67 di ferro, e presenta due forme cristalline, con origine e nomi diversi: cioè la cubica (pirite marziale) gialla, che si trova in filoni nelle rocce vulcaniche, densità media 5, durezza 6,2, non sfiorisce all'aria e non contiene acqua; nel commercio si presenta spesso di color grigio ardesia, con polvere nera brunastra; la prismatica (marcassite) bianca, che si trova nei giacimenti sedimentari, densità media 4,8, durezza uguale alla varietà precedente, quella del commercio contiene acqua d'interposizione ed argilla, se ne trova spesso negli schisti bituminosi e nel carbon fossile.

Il solfuro di rame è il solo che ne aumenta il valore industriale. Vi esiste sotto forma di calcopirite o solfuro doppio di ferro e rame ($Cu_2S.Fe_2S_3$), (che contiene per cento solfo 34,88, con 30,53 di ferro e 34,58 di rame. Vi si trova mescolato in varie proporzioni, comunicandovi più o meno il colorito proprio giallo ottone o oro; ma nelle fabbriche d'acido solforico le piriti che si usano raramente contengono più del 4 per cento di rame. Tuttavia la presenza, assai frequente, anche di queste piccole quantità ha facilitato molto la diffusione dell'uso delle piriti, perchè vengono utilizzati sia lo zolfo che il rame. Era stato questo uno dei fatti che aveva stimolato Perret a cercare l'applicazione delle piriti alla preparazione dell'acido solforico; un'influenza decisiva ebbe quando si riprese la coltivazione o furono scoperti i vasti giacimenti di pirite ramifera del sud della Spagna e del Portogallo (1855), e quelli di Norvegia.

La pirite possiamo dire si trovi in tutti i paesi più o meno sparsa; ma è interessante osservare come le nazioni che fabbricano attualmente la maggior quantità d'acido solforico, come l'Inghilterra e la Germania, ne abbiano una quantità limitatissima, e di gran lunga inferiore al loro consumo, e non sempre buona; altre, come gli Stati Uniti e l'Italia, n'estraggono quantità insufficiente, per cui ne importano molto; produzione corrispondente quasi del tutto ai propri bisogni di oggi ha la Francia; ne esporta

invece discreta quantità la Norvegia; e provvedono alle richieste di tutti i mercati la Spagna ed il Portogallo.

Non credo inopportuno, per lo scopo a cui mira questo lavoro, riferire in proposito alcune notizie più dettagliate [1].

L'*Inghilterra* ne ha scarsi giacimenti in Cornovaglia, molto povera ed impura (27 per cento di zolfo) con piccola quantità di rame; ed a Cleveland, anch'essa povera ed impura (27,8 di zolfo come FeS_2), che viene consumata soltanto da una fabbrica locale. Estesi giacimenti ne esistono invece in Irlanda, specialmente a Wicklow, da dove fino al 1852 arrivava unaparte importante della pirite che si consumava in Inghilterra; ma anche essa è povera ed impura (30 a 35 per cento di zolfo), brucia male e contiene poco rame, che non conviene estrarre; perciò la sua produzione nel 1874 discese a tonnellate 18.272.

L'importazione di piriti nella Gran Bretagna nel 1900 fu di tonn. 752.605, e la produzione locale tonn. 12.484; e non tende ad aumentare, perchè nel 1904 fu di tonn. 10.452, nel 1905 tonnellate 12.380 e nel 1906 tonn. 10.106.

Germania. — Il giacimento più importante si è trovato a Weggen in Westfalia (1852), con 41 a 46 per cento di zolfo. Ma contiene molto zinco (8 a 19 per cento), il cui solfato, che si forma nell'arrostimento, non si decompone alla temperatura dei forni e viene a costituire una perdita di zolfo, che per equivalenti sarebbe di circa la metà della percentuale di zinco, ma che a partire da 14 per cento in pratica si computa a percentuale uguale. Questa ed altre impurità si riscontrano in tutti gli altri giacimenti di pirite della Germania, sparsi, ma molto piccoli.

Nel 1899 se ne importarono tonn. 437.732, se ne produssero localmente tonn. 144.602 e se ne esportarono tonn. 16.985; nel 1900 se ne importarono tonn. 457.679, ed esportarono tonn. 24.936, grazie al cieco uso che ha il mondo oramai di fornirsi di molti prodotti di uso chimico dalla Germania, anche quando non fanno che viaggio semplice di ritorno; nel 1905 se ne produssero tonnellate 185.368 e nel 1906 tonn. 196.971.

[1] G. Lunge, l. c., p. 31 e seguenti. Jahres-Berichte d. chem. Technologie, 1907, I, p. 599 e seguenti e Rivista del Servizio Minerario del 1905 p. LXII e LXIII e del 1906 p. LXVI e LXVII.

Stati Uniti d'America. — Se ne trova in molti Stati, alquanto ricca di zolfo (sino al 46 e 48 per cento) e talvolta anche di rame, priva quasi sempre di arsènico; contiene però spesso dello zinco; e così nel New Hampshire, nel Massachusett, nella Virginia, nella Georgia, non però in tale quantità da soddisfare ai bisogni locali. Negli Stati Uniti l'uso delle piriti invece dello zolfo per la fabbricazione dell'acido solforico si è esteso molto lentamente: fino al 1882 erano soltanto due fabbriche; ma nel 1885 divennero 19, con un consumo di tonn. 91.400, di cui una parte importata.

Nel 1889 se ne impiegarono tonn. 488.416, di cui tonn. 178.408 prodotte localmente e tonn. 310.008 importate dalla Spagna e dal Portogallo; nel 1900 consumate tonn. 530.776, di cui prodotte tonnellate 201.317 ed importate tonn. 329.449. Nel 1905 se ne produssero tonn. 257.548.

Italia. — I depositi più importanti sono in Val d'Aosta con 48-50 per cento di zolfo; ma sono ricche di arsenico, circa l'1 per cento. A Brosso, presso Ivrea, quelle della firma Sclopis e C. contengono al massimo il 0,2 per cento di arsenico, per quella quantità di zolfo, e dànno la produzione annua di circa tonn. 20,000.

Altri giacimenti degni di menzione sono quelli di Agordo e Vicenza, del Bergamasco (39-44 per cento di zolfo e 0,5 per cento di arsenico), di Pallanza (30-35 per cento di zolfo e sino a 1 per cento di nichel), di monte Beth (Pinerolo), Libiola (Sestri Levante), Gavorrano Schiantupetti e Valle Buia (Grosseto), dell'isola d'Elba, di Traversella. Ho esposto avanti il consumo che si è raggiunto in questi ultimi anni ed ho mostrato come nel 1906 un po' più dei due quinti sia pirite importata.

Svizzera. — Si trova della pirite nel cantone Vallis, che finora non ha acquistato uso tecnico (zolfo 35 per cento), e le fabbriche svizzere importano la pirite dalla Francia.

Francia. — Ha importantissimi giacimenti nelle due rive della Brevenna, affluente del Rodano, per un'estensione di km. 6 a 7. Sulla riva sinistra (Chessy) è lunga km. 9 e larga più metri: è pirite cristallina giallo chiara, zolfo 46 a 48, ma anche 50 a 53 per cento, esente di zinco e quasi del tutto di arsenico; ed ora anche di rame, mentre i primi strati ne avevano 4 a 5 per cento, ma si riscontra ancora invece sulla riva destra (Saint-Bel o Sourcieux). Quivi contiene inoltre 10 a 12 per cento di ganga costituita da

argilla, sabbia e solfato di bario. Giacimenti numerosi, ma molto meno importanti, si hanno al sud della Francia (Gard, Ardeche) (zolfo 40-45 per cento, arsenico 0,1); ma contengono fluoruro di calcio, e talvolta in quantità notevole, il quale riesce nocivo per l'acido fluoridrico cui dà sviluppo, che va ad attaccare la muratura e un po' anche le camere di piombo e gli apparecchi. Altri giacimenti, riscontrati altrove, non hanno alcun intesesse. Si calcola che si abbia una provvista nazionale per 100 anni.

La produzione locale nel 1899 fu di tonn. 313.087, l'importazione nel 1891 fu di tonn. 45.457 e l'esportazione di tonn. 12.120. La produzione nel 1904 fu di tonn. 271.544 e nel 1905 di tonn. 267.114.

Austria. — Possiede diversi giacimenti di piriti, di cui nessuna d'importanza superiore a quella dell'uso locale, in Boemia, nel Tirolo (zolfo 40,5-41 per cento), a Steiermark (zolfo 48-52 per cento). In Ungheria se ne trovano notevoli giacimenti a Chemnitz (zolfo 47-48 per cento) e Schmölnitz (zolfo 44-48 per cento), e se ne ricavano annualmente 70.000 a 80.000 tonnellate.

Belgio. — Possiede della pirite che si distingue per la sua tenerezza e friabilità (zolfo 35 a 50 per cento). Contiene però zinco, e di regola si ricava nella coltivazione delle miniere di zinco e piombo come prodotto secondario a Lüttich e Namur. La sua qualità non è costante. Viene usata per lo più nel paese e nel nord della Francia. L'esportazione in Inghilterra sembra sia cessata. I bisogni di pirite nel Belgio oggi sono insignificanti. La produzione nel 1904 fu di tonn. 1075 e nel 1905 tonn. 976.

Svezia. — Delle piriti di Fahlun (zolfo 43-48 per cento), per quanto alcune ricche di rame, se ne esporta una quantità limitatissima in Inghilterra e nella Germania, a causa delle difficoltà di trasporto. La produzione nel 1905 fu di tonn. 20.762 e nel 1906 tonn. 21.827.

Norvegia. — Vi si trovano molti ricchi giacimenti di piriti ramifere e non (zolfo 35 a 50 per cento). Sono per lo più molto dure tanto che difficilmente si riducono in pezzi. Si esportarono nel 1901 circa tonn. 90.000 di piriti. Quelle più ricche di rame e meno di zolfo si lavorano localmente; le altre povere di rame col 45 per cento di zolfo e pochissimo arsenico vengono esportate.

Spagna e Portogallo. — Possiedono i più grandi giacimenti di piriti che si conoscano, per la maggior parte cuprifere, ricche

di zolfo, e si distinguono per il facile comportamento alla combustione, che ha permesso di costruire i forni un po' meno pesanti di prima, con una certa economia di mano d'opera.

Il giacimento che si incominciò a trattare nel 1855 era conosciuto dai Romani, dai Fenici e dai Cartaginesi, i quali l'avevano coltivato nei siti dov'era più ricco di rame. Si trova in una zona larga 5 leghe, parallela alla Serra Morena, che va dal confine occidentale della provincia Sevilla, a sud di quelle colline, per il Portogallo, sino all'Oceano Atlantico, per un'estensione di circa 30 leghe.

E' costituito da pirite quasi pura, in qualche sito appena al di sotto del suolo, ordinariamente sabbioso, che si può coltivare a giorno; altrove è ad una profondità alquanto maggiore. Il contenuto di rame varia da $2^1/_2$ a 40 per cento; ma le piriti che ne hanno più del 10 per cento si trovano soltanto in piccole zone verticali nell' interno di grandi masse.

La quantità di pirite che ivi si trova si crede sia inesauribile, e che potrà soddisfare i bisogni dell'uomo in rame ed in zolfo per centinaia di anni.

Adatte strade, e piú tardi strade ferrate, furono aperte per facilitare le comunicazioni con i porti Huelva, San Lucar de Guadiana e Pomaron; però ancora molta pirite viene trasportata per un certo tratto a dosso di muli.

Delle molte Società che si son costituite per coltivare tali giacimenti la maggior parte si son fuse e ne rimangono soltanto poche, tutte inglesi e francesi. Di queste una delle più piccole è la « Bruiton Pyrites Company » che coltiva i giacimenti di Bruiton e Poderosa. La « Tharsis Sulphur an Copper Company » possiede numerosissimi giacimenti, una strada ferrata propria, un cantiere navale in Huelva ed un grande numero di fabbriche in Inghiterra e Scozia per l'estrazione del rame dalle ceneri che le vengono restituite. La pirite di San Domingo nel Portogallo, dal maggiore possessore, è conosciuta col nome « Mason e Barry » ed apprezzata come la migliore, così che gode un prezzo più elevato. L'ultima, ma la più grande di tutte le Società, è quella di Rio Tinto. I giacimenti di Carpio e Lagunago nella provincia di Huelva non sono ancora coltivati per l'esportazione.

Le piriti di Spagna e Portogallo hanno 46 a 50 per cento di zolfo ed assieme ordinariamente 3 a 4 $^1/_2$ per cento di rame, il

quale, è bene notare, dalla maggior parte dei fabbricanti inglesi d'acido solforico non viene acquistato; ma allo stato di ceneri dei forni a pirite vien restituito al venditore. Un comportamento simile da alcuni anni è entrato anche in Germania, dove pure un certo numero di fabbriche d'acido solforico impiegano piriti spagnuole (specialmente di Rio Tinto), ma forniscono tutti i loro residui contenenti rame alle fabbriche di rame di Duisburgo ed Amburgo, eccetto che ad Oker, dove il rame viene estratto localmente.

La quantità d'arsenico che contengono in media è 0,21 a 1 per cento. Alcune qualità di piriti di Spagna sono indicate dai fabbricanti come esplosive o detonanti, perchè nei forni poco tempo dopo l'accensione decrepitano con esplosione, sollevando molta polvere. La causa di tali detonazioni non è ancora definita, si attribuisce però ad un contenuto d'acqua (forse proveniente da zeoliti).

Dalla Spagna si mettono in commercio anche molte piriti esenti di rame, o che ne contengono in quantità che viene trascurata; ma col 50 al 53 per cento di zolfo, il quale brucia sino a 0,5 per cento e resta 68,5 per cento di Fe_2O_3, che, essendo esente di rame, fosforo, piombo e zinco, s'impiega negli alti forni.

La produzioue di queste era salita verso la fine del secolo scorso a tonn. 200.000; ma per un impedimento d'esercizio è di molto diminuita.

Secondo la *United States Mineral Resources* del 1900, pag. 186, di piriti ramifere nel 1900 la Società di Rio Tinto ne produsse tonn. 1.894.564 (rame in media 2,744 per cento), di cui ne esportò soltanto tonn. 704.803; la Tharsis Sulphur u. Copper Company ne produsse tonn. 468.788 e ne esportò 220.019; e la Mason e Berry dal Portogallo ne esportò tonn. 394.740.

Come si vede, enormi quantità di queste piriti contenenti rame si lavorano in Spagna per ricavare il rame, trascurando l'utilizzazione dello zolfo. Nel 1904 di vere piriti di ferro si ebbe la produzione di tonn. 161.814; e di minerali di rame, costituiti in massima parte da piriti ramifere ([1]), tonn. 2.624.512. Nel 1905 le due produzioni furono rispettivamente di tonn. 179.079 e tonn. 2.621.054.

Giacimenti di pirite sono stati riscontrati pure nel Canadà,

([1]) Lunge, l. c., p. 49 e 50.

nell'Australia, nel Sud-Africa, ma per ora esse non hanno alcuna importanza commerciale.

Il *prezzo di vendita* delle piriti, per il continuo e rapido incremento della preparazione industriale dell'acido solforico, è in continuo aumento. Le piriti di Spagna e Portogallo, parecchi anni addietro si vendevano a Genova per unità di zolfo e tonnellata lire 0,30; oggi nei porti italiani costano lire 0,50 a lire 0,55 se di ferro soltanto, e lire 0,45 a 0,50 se contengono rame, nelle quali poi è da aggiungere il prezzo delle unità di rame per tonnellata. E rammenterò a questo proposito che in Italia dove, è doloroso quasi constatarlo, tutto l'acido solforico si prepara esclusivamente per mezzo delle piriti, senza nemmeno quelle eccezioni per lo zolfo che si riscontrano ancora un po' dapertutto nei vari Stati, si è fatta a queste una posizione di favore per facilitarne l'uso, esonerandole da dazio d'importazione e caricandole nei trasporti ferroviari d'una tassa bassissima, come mostrerò meglio in seguito.

∴

Ma il prezzo di compera per le piriti non è tutto, come avviene invece per lo zolfo. Per convincersi a quale valore esso sale per le spese d'impianto e di esercizio che esigono nel loro impiego, le perdite e gli effetti economici di tutti gl'inconvenienti che presentano bisogna accompagnarle, come farò, nel cammino che percorrono nelle fabbriche.

1. *Frantumazione.* — Una buona frantumazione delle piriti è indispensabile per ottenere un buon arrostimento; ma le cure e spese variano con la natura dei metodi che si adoperano e dei forni che si usano. Coi frantoi meccanici, di cui alcuni, com'è noto, in 10 ore sono capaci di ridurre in polvere da 8 a 25 tonn. di minerale con 2 a 3 cavalli di forza, e 80 a 125 tonn. con 6 cavalli, si ha un consumo limitato di energia e mano d'opera. Se invece la frantumazione si compie a mano, come si pratica ancora nella maggior parte dalle fabbriche, comprese alcune delle più importanti [1], richiede un lavoro lento e penoso a causa della resistenza del minerale, e specialmente di alcune varietà, come ho detto per

[1] Lunge, l. c., p. 249 e 251.

quelle di Norvegia, di cui per i pezzi più grossi occorrono mazze di non meno di 10 kg. di peso.

Per i forni a pirite in pezzi, poi, è necessario che questi non sorpassino una determinata grandezza minima e massima, affinchè possano restare sulle maglie delle griglie quando sono chiuse; e passarvi attraverso se aperte. E' necessaria quindi la spesa d'una doppia stacciatura per togliere al materiale, comunque frantumato, i pezzi grossi e la polvere; stacciatura che viene invece risparmiata con i forni a polvere, siano essi governati a mano o per azione meccanica.

2. *Forni.* — Si distinguono, com'è noto, in forni a pirite in pezzi, a pirite in polvere ed in forni meccanici.

I forni a pirite in pezzi o in polvere richiedono molta mano d'opera, che Lunge ([1]) la cui autorità sull'argomento è a tutti nota, descrive come « *sehr unangenehme, anstrengende und schwierige* » L'operaio che li conduce deve attendere in un caso e nell'altro al discarico delle ceneri, al rimescolamento o alla stratificazione uniforme del materiale che continua ad arrostire, per mezzo di lunghi e pesanti rastrelli di ferro, alla distribuzione della nuova carica, ad un'accurata canalizzazione d'aria e dei gas dei forni, ecc. Questo lavoro manuale è più immane nei forni a polvere, a ripiani comunicanti in modo alterno (Maletra), dove ad ogni nuova carica si debbono far discendere prima di un piano, e distribuire bene, quelle precedenti; richiede quindi un personale più numeroso. Nel sistema di forni Maletra che ho visto in funzione al regio polverificio militare sul Liri, e descriverò nella parte sperimentale, accudivano a questo lavoro due squadre di tre operai ciascuna, una diurna e l'altra notturna, caricando ogni tre quarti d'ora kg. 60 a 90, secondo i bisogni di produzione, di minerale.

Nei forni a pirite in pezzi Lunge ritiene (p. 279 l. c.) bastino gruppi di due operai per servire 18 a 20 forni, di cui ciascuno arrostisce kg. 300 a 400 di pirite nelle 24 ore. Però bisogna tener conto che richiedono frequente pulitura o rinnovazione dei telai ed inoltre, come ho detto, la stacciatura preliminare del minerale.

Nè alcun fabbricante oserebbe azzardarsi a limitare molto il numero degli operai nel disimpegno di quel lavoro; perchè baste-

([1]) L. c., p. 276.

rebbe una poco accurata opera di sorveglianza o di rimescolamento, giustificabile in tal caso, per provocare, assieme ad altri danni, quello maggiore della perdita di notevole quantità di zolfo nelle ceneri, perdita che può arrivare al 6-8 per cento perfino. Per accorgersene bene occorrerebbero in tal caso frequenti analisi, che farebbero consumare al chimico quel danaro che si è voluto lesinare all'operaio.

Mi diceva inoltre il direttore d'una delle più importanti fabbriche italiane ch'egli è stato costretto ad impiantare i forni meccanici perchè non trovava operai che volessero accudire al lavoro dei forni, anche a pagarli quasi il doppio dell'ordinario.

Coi forni meccanici si ha una molto maggiore spesa d'impianto ed il consumo d'energia, che per ogni forno Herreshoff corrisponde a mezzo cavallo. L'operaio non ha più lavoro penoso da sostenere, e ne basta uno per sorvegliare dodici e più forni. Ma nel loro funzionamento soltanto; se si tiene conto anche di quelli adibiti al trasporto del minerale da bruciare ed al motore, e di tutti i dati assieme, la spesa di lavorazione non è minore certamente che negli altri. Però l'andamento è più regolare e la composizione dei gas che ne emanano più costante, perchè viene evitata l'introduzione avventizia d'aria, così frequente con l'apertura degli sportelli negli altri forni: perciò se ne va diffondendo l'uso.

3. *Purificazione della corrente di gas ch'emana dai forni.* I gas che emanano dai forni a pirite sono molto impuri. Essi contengono costantemente oltre ad una quantità non trascurabile d'anidride solforica ed acido solforico, che li rende corrosivi, vapori d'anidride arseniosa, in quantità che varia col contenuto delle piriti in arsenico, e molto pulviscolo, più abbondante nei forni a polvere e più specialmente in quelli a movimento meccanico. Il pulviscolo ha costituzione variabile come le piriti, ordinariamente contiene arsenico, antimonio, piombo, ferro, sabbia, zinco, acido solforico e tracce anche di tallio, selenio e tellurio; e così pure varia il suo stato fisico, ora è secco e leggero, ora pesante e fortemente acido.

Il grado di purificazione che si fa subire alla corrente dei gas differisce di molto secondo che si voglia preparare l'acido solforico col metodo delle camere di piombo o con quello di contatto. E' relativamente semplice nel primo caso, ma si ottiene per contro

acido solforico molto impuro; la corrente dei gas cioè si fa passare attraverso due o più camere di deposito della polvere, collocate sopra, ovvero ai fianchi, del sistema dei forni, facendovi percorrere dentro un lungo cammino sinuoso per mezzo d'opportuni tramezzi alterni incompleti. Il deposito che si ottiene è notevole, specialmente se il minerale è ricco d'arsenico; e bisogna pulire spesso queste camere affinchè non si ostruiscano i passaggi: in alcune fabbriche ciò si compie ogni mese; in altre un po' più raramente, col pericolo che si rappigli la massa dura, che non si potrà allora asportare senza romperla.

Ma chi non ha visto un impianto per la preparazione dell'acido solforico col metodo di contatto, per quanto avrà potuto leggere, non potrà avere mai un concetto adeguato di quanto sia esteso, complesso e costoso il sistema di purificazione della corrente dei gas — che in questo caso dev'essere completa, perchè, sia l'arsenico (anche tracce), che il pulviscolo arresterebbe l'ossidazione dell'anidride solforosa in solforica.

Nella fabbrica che ho visitato a Torre dei Passeri, nella quale funzionano 14 forni Herreshoff disposti su due linee parallele, di cui 12 sempre attivi, i tubi di sviluppo di ciascuna fila di forni immettevano in un grosso tubo comune, che dal primo forno arrivava all'ultimo, si ripiegava ad U per ritornare al punto di partenza, dove assieme all'altro della serie parallela di forni si scaricavano in un tubo ancora molto più ampio (circa m. 1,50 di diametro) disposto normalmente ad essi ed in posizione inclinata, lungo tanto da occupare quasi i quattro quinti della sezione trasversa della fabbrica, le cui pareti erano continuamente bagnate da una pioggia d'acqua. Da qui la corrente passava in una vasta camera in muratura, a rivestimento di piombo ed a circolazione a zig-zag (ve ne sono due di queste camere, ma a funzione vicaria), camere che a causa della loro ampiezza s'erano dovute costruire fuori; quindi ritornava in fabbrica per passare ai lavaggi con acqua in due grandi sistemi di vasche, le ultime delle quali ad ispezione luminosa; e finalmente ai recipienti a disseccare ad acido solforico, da dove una pompa a vapore, che ne aveva permesso la circolazione, l'immetteva nella batteria dei forni a contatto.

Ebbene malgrado questo lungo e vasto percorso ed il raffreddamento che si fa subire ai gas, le acque delle vasche di lavaggio

bisogna cambiarle spesso per la grande quantità di pulviscolo che continua ad arrivarvi; ed erano in costruzione in quei giorni altre grandi camere di deposito in muratura, che verranno ancora intercalate prima di far pervenire i gas ai recipienti di lavaggio (1).

4. *Composizione dei gas ch'emanano dai forni.* — È noto che dai forni a pirite emana una corrente di gas meno ricca d'anidride solforosa che dai forni a zolfo, perchè mentre in questi ultimi l'ossigeno dell'aria viene impiegato ad ossidare soltanto lo zolfo, dando un egual volume di SO_2, in quelli a pirite deve ossidare anche il ferro, secondo le due equazioni:

$$S + O_2 = SO_2$$

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

Siccome l'aria contiene in volume, in cifra rotonda, 21 % di ossigeno e 79 % di azoto (argon, ecc.), se si potesse fare in modo che dell'ossigeno dell'aria ne restasse nel miscuglio di gas che emana dai forni soltanto la quantità teoricamente necessaria per ossidare SO_2 in SO_3:

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

dalle due prime equazioni si ricava che la composizione di quei gas dovrebbe essere per cento:

	Per lo zolfo	Per le piriti
SO_2.	14	11,2
O_2	7	5,6
N_2 (Ar. etc.). . . .	79	83,2
	100	100 0

In pratica però la corrente è molto più ricca di ossigeno in un caso e nell'altro; perchè per il buon andamento dell'ossidazione ne occorre sempre un eccesso in presenza; ancora più ricca dei limiti massimi, che calcola Lunge (l. c., p. 344 e 346) accordando per lo zolfo 5 % in più d'ossigeno e per le piriti 6,4 %, e che perciò sarebbero:

(1) In questi ultimi tempi per facilitare la purificazione della corrente dei gas si è pensato d'intercalare dei filtri di materiale diverso (sabbia, kok, scorie) (Jahres-Berichte chemischen Tecnologie, 1906, I Abt., p. 371).

	Per lo zolfo	Per le piriti
SO_2	11,23	8,59
O_2	9,77	9,87
N_2 (Ar. etc.) . . .	79,00	81,54
	100,00	100,00

Nel maggior numero dei forni a pirite ordinariamente la quantità d'anidride solforosa non raggiunge il 6 %; ma è sempre superiore nei forni a zolfo, nel rapporto circa di 1 : 1,314 (1).

Questo fatto non è privo d'interesse pratico. L'uso delle piriti invece dello zolfo per la preparazione dell'acido solforico richiede evidentemente, a parità di produzione, un sistema di condutture e di camere di piombo più ampie circa un terzo; e così pure di lavoro di pompa nel metodo di contatto.

Si ammette poi da alcuni che nel processo delle camere di piombo in proporzioni uguali cresce pure il consumo d'acido nitrico.

5. *Qualità dell'acido che si ottiene.* — Facendo uso delle piriti l'acido che si prepara col metodo delle camere di piombo è molto impuro, specialmente di arsenico e ferro. Esso tuttavia viene impiegato senz'altro come tale in molte industrie, come quella della preparazione di perfosfati; mentre nei casi in cui occorra puro è necessario sottoporlo ad un lungo e costoso processo di purificazione. Col metodo di contatto invece, per quello che si è detto, si ricava sempre acido solforico puro.

6. *Perdita di zolfo e rendimento.* — Le cause di perdite di zolfo nell'arrostimento delle piriti sono molte. Son dovute anzitutto a zolfo che non brucia, o per insufficienza dei forni, o per trascuratezza o imperizia di chi vi attende: sono queste le perdite di cui di solito parlano l'analista e l'industriale, che variano da frazione di uno, a 4-5 e più per cento; e, per loro natura, di molto anche nel corso di una giornata.

Ma ve ne sono altre inevitabili, dovute alla costituzione del minerale. Esso difatti, come abbiamo visto, contiene molto frequentemente, ma in quantità variabili col giacimento, solfuri di zinco e di piombo e carbonato di calcio, i quali tutti nei forni si trasformano nei rispettivi solfati, che a quella temperatura non si

(1) Lunge, l. c., 354.

decompogono, costituendo altrettante cause di perdite di zolfo. Si rammenti a questo proposito quanto ho detto per le piriti di Germania contenenti zinco. Sono condizioni queste che si aggravano talvolta alla sprovvista, perchè non vengono sempre controllate. come si annunzia attualmente (¹) per alcune piriti di Spagna, le quali pare che mostrino ora un certo contenuto di zinco, mentre prima n'erano quasi esenti.

Senza dire poi che per le piriti cuprifere è necessario lasciare una parte di zolfo (2 a 3 %) non bruciata, per facilitare l'estrazione del rame dalle ceneri.

Altra causa di perdita non trascurabile è la notevole azione catalitica ch'esercitano le ceneri di pirite nell'ossidazione dell'anidride solforosa in solforica, tanto che oramai si preparano dei forni di contatto esclusivamente con esse. L'anidride solforica che si forma, con l'umidità, dà acido solforico, il quale, combinato o anche libero, dove le condizioni di temperatura lo permettono, rimane nelle camere di deposito della polvere trascinata dalla corrente dei gas, che ne è spesso ricca.

Tutto sommato, il rendimento che danno le piriti in acido solforico è sempre ben lontano dal teorico, qualunque sia la loro natura (²).

7. *Ceneri.* — Presentano due gravi inconvenienti. Il primo è quello che, avendo subìto il ferro un'ossidazione nei forni per la massima parte Fe_2O_3 (ma anche un po' in Fe_3O_4 e $FeSO_4$), il peso di esse è molto elevato, circa cioè 70-73 % delle piriti impiegate, ciò che conduce a maggiore spesa di trasporto.

Il secondo, molto più grave, è che, per quanti tentativi si siano fatti, non sono utilizzabili; eccettuato qualche raro caso, come quello, che ho citato avanti, di alcune piriti di Spagna, le cui ceneri sono adatte per gli alti forni.

Non sono nemmeno un buon materiale di riempimento, perchè il solfuro di ferro residuale si va ossidando a poco per volta in solfato, che si scioglie nelle acque piovane, e così pure per gli altri solfati che vi preesistono. Non si possono buttare nei corsi d'acqua, perchè, a causa del peso specifico elevato, si depositano al fondo e

(¹) Chemiker Zeitung, XXXI, pag 200 (1907).
(²) Lunge, l. c., 848-853.

finirebbero col deviarli. Si accumulano quindi come masse, talvolta enormi, di capo morto, occupando a lungo andare grandi estensioni di terreno, di valore spesso considerevole nei centri industriali, incubo dei fabbricanti che non sanno a quale espediente ricorreranno in avvenire; e causa, talvolta, di aspetto triste di sudiciume alle fabbriche.

8. *Durata delle camere e degli impianti.* — Oltre le impurezze che ho indicato a proposito delle perdite, le piriti ne contengono spesso altre non meno nocive. Già ho avuto occasione di accennare alla presenza quasi costante dell'arsenico; l'anidride arseniosa che si sublima, talvolta in quantità considerevole, oltre all'inquinamento dell'acido delle camere ed all'arresto del processo di contatto, di cui ho parlato, danneggia notevolmente le condutture, che arriva talvolta perfino ad ostruire. Altri danni arrecano il fluoruro di calcio per l'acido fluoridrico a cui dà sviluppo, il solfato ferroso idrato, che si forma costantemente nelle piriti fornite alle fabbriche già in polvere, per lunga esposizione all'aria ed all'umidità; nella calcinazione fornisce acido solforico, il quale attacca il forno, ecc.

Così si spiega perchè Knapp ed altri (1) ritengano che impiegando zolfo le camere di piombo e le condutture durino tre volte più a lungo. Questa differenza di durata non sarà forse da accettare come tale; ma non viene negata del tutto nemmeno dai più caldi sostenitori della pirite (2).

Non è da meravigliarsi quindi se, malgrado il prezzo dello zolfo grezzo, che talvolta è stato perfino 5 volte più elevato, per unità di zolfo, di quello della pirite, ancora un certo numero di fabbriche ne trovino più conveniente l'impiego per la preparazione dell'acido solforico, e più per la lavorazione del cellulosio. Ancora nel 1902 in Irlanda si costruiva una fabbrica per il consumo di zolfo grezzo (3). Ho detto che in America sino a tempi recenti si preparava tutto l'acido solforico per mezzo dello zolfo di Sicilia.

C) *Altri solfuri metallici.* - Hanno avuto alcuni un'applicazione, dirò, casuale, secondaria, per la preparazione dell'acido sol-

(1) Chabrié, Chimie appliquée (1905), pag. 133.
(2) Lunge, l. c., pag. 355.
(3) Alv. Iusp. Rep. n. 38, pag. 50.

forico, allo scopo d'utilizzare l'anidride solforosa ottenuta in un processo metallurgico. Sono in generale minerali poveri di zolfo:

a) Blenda: contiene 25 per cento di zolfo e ne fornisce 18 per cento in anidride solforosa; che inoltre è spesso impura d'acido fluoridrico.

b) Galena: se pura ha soltanto 13,4 per cento di zolfo, e con l'arrostimento dà solfato di piombo, che sviluppa anidride solforosa soltanto a temperatura molto elevata. Possono essere impiegate certe galene impure che contengono il 16-17 per cento di piombo.

c) Minerali misti metallici: la preparazione dell'acido solforico da un miscuglio di solfuri metallici non può riuscire di qualche utilità che se contengono per lo meno 25 per cento di zolfo (1). A Mansfeld si son potuti utilizzare per mezzo d'un forno speciale (modello Gerstenhoefer) delle matte ramifere contenenti 28 per cento di ferro, 34 di rame e 28 di zolfo. A Freiberg s'impiegano delle matte di piombo, che danno una corrente di gas col 4 a 5 per cento d'anidride solforosa.

D) *Zolfo delle fabbriche di gas illuminante.* — Dirò finalmente che il carbon fossile contiene della pirite di ferro, la quale nella distillazione secca genera idrogeno solforato, gas che ora si fa assorbire da un miscuglio di segatura di legno e d'idrato di ferro, poi si espone la massa all'aria e si ottiene così un miscuglio contenente zolfo allo stato libero, per le due reazioni.

$$Fe_2(OH)_6 + 3H_2S = 2FeS + S + 6H_2O$$
$$4FeS + 3O_2 + 6H_2O = 2Fe_2(OH)_6 + 4S$$

che viene utilizzato a Liesing presso Vienna, a Berlino, ad Aubervillier ed anche in qualche fabbrica italiana.

III.

Minerale di zolfo di Sicilia nel suo impiego per la preparazione dell'acido solforico.

A) *Situazione della regione zolfifera.* — La zona principale della regione zolfifera di Sicilia si può intendere inscritta, ed a breve distanza, nel seguente quadrilatero ferroviario:

(1) Chabrié, loc. cit., 133.

1. Roccapalumba-Santa Caterina Xirbi, km. 48 (da NO. a NE.);
2. Roccapalumba-Porto Empedocle, km. 75 (da NO. a SO.);
3. Santa Caterina Xirbi-Licata km. 82 (da NE. a SE.);
4. La progettata linea litoranea Girgenti-Licata, di circa k. 40 (da SO. a SE.); con un forte sperone verso est, lungo la linea ferroviaria Santa Caterina Xirbi-Catania, km. 116, e l'attacco dell'altra estremità nord del quadrilatero a Termini Imerese con la linea ferroviaria Roccapalumba-Termini Imerese, km. 33.

Per rendere ciò evidente basterà segnare con un grosso punto nero in qualunque carta della Sicilia le comuni nelle quali si trovano le principali miniere, senza preoccuparsi della ubicazione precisa (1).

Il quadrilatero è poi diviso in due parti uguali dalla linea ferroviaria Canicatti-Aragona Caldare, km. 29.

Poichè i quattro porti di scalo sono: Porto Empedocle, Licata, Catania e Termini Imerese (o anche Palermo), la distanza chilometrica per ferrovia di tutte le miniere da uno di quei porti risulta minore di km. 100, mentre per tutto quell'importante e ricco gruppo di miniere che si estende, da una parte del quadrilatero, da Porto Empedocle ad Acquaviva, e dall'altra da Licata a Canicatti, e ne racchiude circa la metà, non supera km. 50.

Le miniere giacciono per lo più sui fianchi di colline, che si prestano alla installazione di piani inclinati sino alla stazione più vicina. Ne esiste già qualcuno per il trasporto degli zolfi; altri, in numero di otto sinora (2), sono adoperati per il sollevamento di minerale dagli imbocchi a giorno fino ai cantieri di fusione, per una quantitá corrispondente a tonn. 240.386 nel 1906. Questo lavoro di trasporto del minerale alla stazione ferroviaria potrà riuscire in avvenire molto meno costoso, quando si sarà avviata la nuova industria del minerale di zolfo che propongo, prolungando le gallerie già esistenti per la coltivazione in modo che si possa portare il minerale, sui binari, direttamente a valle. Si eviterà

(1) Sarebbe desiderabile si potesse compilare presto una carta della zona mineraria della Sicilia nella quale con punti di grossezza diversa venisse indicata la posizione precisa e l'importanza diversa delle miniere per produzione; e col colorito diverso dei punti della medesima grossezza la percentuale media di zolfo che ciascuna miniera contiene.

(2) Rivista del servizio minerario del 1906, p. 53, nota.

così l'ascensione all'imboccatura superiore della miniera, e si verrà inoltre a sostituire quasi un cateto (in galleria) all'ipotenusa (all'aperto), data la posizione verticale del pozzo.

B) *Estrazione del minerale.* — Tralasciando d'occuparmi della questione della posizione geologica del giacimento, già bene studiata, rammenterò che se ne trovano delle lenti di potenzialità diversa sia a pochi metri dal suolo, che a profondità maggiori, le quali molto di raro oltrepassano metri 150.

Il minerale si demolisce con la più grande facilità, essendo friabile: la preparazione delle mine non richiede perciò molta fatica, e basta l'uso della polvere pirica ordinaria come esplodente (solfo, carbone e nitro), che spesso gl'industri minatori preparano da loro stessi in galleria. Ogni picconiere produce in media tonnellate 405 di minerale all'anno ([1]), per la cui estrazione meccanica oramai si avevano già nel 1906 ([2]) 52 pozzi con motori meccanici e 6 con motori animali; 34 piani inclinati con motori meccanici e 5 con motori animali, (oltre a 6 pozzi e 8 piani inattivi) che hanno asportato in quell'anno tonn. 1.577.149 di minerale, con la spesa di lire 1,57 la tonnellata, comprendendovi il trasporto a spalla dai cantieri ai vagoni (0,66), il carreggio dei vagoni (0,48) e l'esercizio delle macchine (0,43) ([2]). Il progresso che si compie in questo senso non è indifferente, perchè nel 1906 si continuò la costruzione di 8 pozzi, e s'incominciò quella di altri 4; ne entrò in esercizio uno nuovo e 6 approfonditi ulteriormente; e di piani inclinati in galleria se ne continuò la costruzione di altri 5 e se ne incominciò quella di 2; ne entrò in esercizio uno nuovo, e 4 dopo ulteriore approfondimento ([3]). E tutto ciò malgrado il periodo di crisi e di sconforto che si attraversa.

Lo stesso è da ripetere per gl'impianti meccanici d'eduzione delle acque, che nel 1906 da 72 crebbero a 78. Alcuni di questi, come a Lercara, sono a Consorzio obbligatorio — provvida legge che si dovrebbe estendere all'estrazione meccanica del minerale tra i piccoli produttori, obbligandoli a servirsi d'un grande centro comune d'energia elettrica.

([1]) Rivista del servizio minerario del 1906, p. 50.
([2]) Rivista del servizio minerario del 1906, p. 53.
([3]) Rivista del servizio minerario del 1906, p. 113-114.

Continui miglioramenti si hanno pure nei servizi d'illuminazione, aerazione ed igiene in generale, tutela degli operai, ecc.

Tutto, dunque, tende a mettere la produzione del minerale zolfifero di Sicilia nelle migliori condizioni razionali possibili per potere affrontare qualunque lotta di concorrenza.

C) *Tenore del minerale in zolfo.* — Notizie precise mancano del tutto. Si conosce soltanto quale sia il rendimento nelle varie miniere in chilogrammi di zolfo per metro cubo di minerale. Per fornire tuttavia per ora un criterio approssimativo su questo dato così interessante per la nuova applicazione del minerale che si vuol cercare, sono costretto, per la brevità del tempo che ho a disposizione, a ricorrere ad un artifizio.

Nel lavoro dell'ing. Baldacci « *Descrizione geologica dell'Isola di Sicilia* » [1] trovasi una tavola di tali rendimenti per metro cubo di 31 centri minerari, tra i quali vi è pure la miniera Caltanissetta Trabonella, che mi ha fornito il minerale da me preso in esame e di cui ho trovato che contiene 31.75 per cento di zolfo. Quella tavola è di 20 anni addietro, ma i centri minerari ivi annoverati sono ancora tutti attivi. È vero che la percentuale di zolfo varia anche negli strati d'una medesima miniera; ma per avere, ripeto, per ora un criterio approssimativo, possiamo ammettere che da quell'anno ad oggi sia rimasta inalterata; poichè se sarà cresciuta in alcune miniere, sarà diminuita in altre, e l'indicazione media è rimasta quindi presso a poco costante.

D'altra parte dalle notizie avute sulla miniera Trabonella pare che la resa in essa di zolfo non si sia discostata oggi di molto dal valore che trovo in quella tavola, cioè di kg. 180 di zolfo per metro cubo di minerale.

Se riteniamo inoltre per un istante, in mancanza pure di dati precisi, che le perdite di zolfo nella estrazione siano uguali per tutti i minerali, malgrado la quantità o qualità diversa di ganga — ed a quest'altro artifizio ci autorizza, senza grave rischio, il minerale da me scelto opportunamente di tenore medio di zolfo, per evitare grandi distacchi negativi o positivi — moltiplicando quei rendimenti per il rapporto $\frac{31.75}{180} = 0.1764$, fornito dai due dati

[1] Roma, Tipografia Nazionale, 1886, p. 372-373.

noti di Trabonella, conosceremo le percentuali relative di zolfo di tutti quei minerali. Ed ecco che cosa risulta, disponendo le miniere per contenuto maggiore di zolfo.

Quadro del contenuto di zolfo per cento dei minerali di Sicilia desunto da quello della miniera di Trabonella.

INDICAZIONE DEI GIACIMENTI	Area utile dei giacimenti solfiferi in mq.	Potenza media dei giacimenti	Rendimento al calcarone in kg. per mc. di minerale	Percentuale di zolfo nel minerale
1. Sommatino-Riesi	700.000	12	280	49,39
2. Casteltermini 1° gruppo. . .	292.000	10	270	47,62
3. Racalmuto Pernice.	2.500.000	10	250	44,10
4. Mazzarino	84.000	3,5	250	44,10
5. Serradifalco	625.000	3,5	220	38,92
6. Grotte	250.000	4	200	35,28
7. Palma di Montechiaro . . .	220.000	4	200	35,28
8. Valguarnera	1.700.000	12	200	35,28
9. Caltanissetta Iuncio	2.700.000	10	200	35,28
10. Delia, Naro ecc.	184.000	2,5	200	35,28
11. Muglia e limitrofe.	84.000	4	200	35,28
12. Cimicia (Racalmuto)	125.000	3	190	33,51
13. Gibellina inglese e limtrofe .	63.000	5	190	33,51
14. Caltanissetta Trabonella . .	209.000	10	180	31,75
15. Butera	250.000	3	180	31,75
16. Aragona Comitini	7.000.000	8	180	31,75
17. Montedoro.	100.000	3	180	31,75
18. Favara	957.000	3	180	31,75
19. S. Cataldo.	292.000	3,5	170	30,00
20. Assaro e Leonforte	460.000	5	170	30,00
21. Villarosa	2.750.000	6	170	30,00
22. Campobello Licata.	271.000	3	160	28,22
23. Pietraperzia	125.000	2	160	28,22
24. Castrogiovanni	344.000	3	160	28,22
25. Cianciana	125.000	2,5	160	28,22
26. Lercara.	730.000	5	150	26,46
27. Cattolica e Siculiana	170.000	2,5	150	26,46
28. Casteltermini 2° gruppo. . .	150.000	4	150	26,46
29. Girgenti.	188.000	3	150	26,46
30. Aidone Raddusa	250.000	3	120	21,16
31. Gibellina	63.000	1	100	17,64

Non vi ha chi non veda l'importanza grandissima di questi risultati, che superano davvero ogni aspettativa; perchè, incredibile a dirsi, la convinzione generale che ho trovato in questa occasione è che la ricchezza media dei minerali di zolfo di Sicilia

sia del 25 per cento, e in poche miniere si arrivi e si sorpassi il 30 per cento; mentre in 21 centri minerari, su 31, riscontreremmo al contrario una percentuale superiore al 30 per cento [1]. Quella convinzione è dovuta all'enorme spreco di minerale nel processo d'estrazione sia coi calcaroni che con i forni Gill, che è superiore certamente alla quantità d'un terzo, ritenuta per ora da tutti in media. Dalla *Rivista mineraria*, più volte citata, del 1906, a pagina 124, difatti si ricava che coi calcaroni sono occorse tonnellate 6,15 di minerale per ottenerne una di zolfo; e coi forni Gill ne sono occorse ancora di più, cioè tonn. 6,95 di minerale [2], malgrado la loro maggiore, ed a quanto pare immeritata, diffusione in questi ultimi tempi.

La Sicilia ha quindi una grande ricchezza di minerale di zolfo con tutte le gradazioni di percentuate di zolfo che si riscontra nelle piriti, da quelle ricche in media a circa 50 per cento in giù; con la differenza che nelle piriti è zolfo combinato e brucia difficilmente e soltanto sino ad un dato titolo, che ordinariamente, come ho mostrato, deve essere superiore al 30 per cento; nel minerale di zolfo invece è metalloide allo stato libero, ed a qualunque titolo si trovi nel minerale brucerà e si potrà utilizzare sempre per la preparazione della corrente d'anidride solforosa.

Che cosa sarebbe da dire poi se, come si usa per tutti gli altri minerali, anche per quello di zolfo si vorrà separare il minerale ricco da quello più povero? [3]. Per comprenderne l'importanza ba-

(1) Si rende ormai necessaria la determinazione esatta della percentuale di zolfo in tutti i centri minerari di Sicilia.

(2) Questo fatto interessante d'una maggiore resa del minerale di zolfo con i calcaroni, anzichè con i forni Gill, si osserva pure nella produzione del 1905 (*Rassegna del servizio minerario del* 1905, p. 47). Poichè con i forni Gill si produsse nel 1906 il 61,43 $^0/_0$ dello zolfo totale, e coi calcaroni soltanto il 28,86 $^0/_0$, si rende poco probabile che questa differenza possa esser dovuta a ricchezza diversa di minerale trattato coi due metodi. D'altra parte siccome coi forni Gill vi è economia di calore e quindi di zolfo combustibile, ma si raggiunge nei forni temperature molto più elevate in tutta la massa e per più lunga durata, su tale differenza nel rendimento debbono in modo certamente notevole concorrere una maggiore decomposizione del carbonato di calce in ossido di calcio ed anidride carbonica, e successiva formazione di solfuro, con perdita d'un equivalente di zolfo; e maggiore riduzione del solfato di calcio in solfuro, con perdita di due equivalenti di zolfo, come mostrerò più tardi.

(3) Descriverò tra breve un processo che permetterà di ottenere facilmente, in modo meccanico, tale separazione.

sterà rammentare che in alcune miniere della Sicilia, specialmente nel territorio di Casteltermini, abbonda del minerale molto ricco di zolfo. Vien chiamato volgarmente *talamone*. L'estrazione dello zolfo da esso riesce difficile ed incompleta con tutti i metodi in uso, quasi altrettanto che dagli sterri [1] anch'essi molto ricchi di zolfo, ragione di più per consigliare di metterlo assieme con questi ed al minerale ricco in genere, direttamente in commercio, destinandolo alla preparazione dell'acido solforico. I minerali poveri si potrebbero utilizzare allo stesso scopo vicino ai centri di produzione; e quelli di tenore medio simultaneamente per l'estrazione dello zolfo e per la preparazione dell'acido solforico.

D) *Preparazione dell'acido solforico per mezzo del minerale di zolfo.* — Dirò di questo minerale come si è comportato nelle due fabbriche in cui ne ho fatto uso, e con metodi diversi, in tale applicazione tecnica. Risulteranno evidenti i numerosi vantaggi che presenta sulle piriti nelle varie fasi del processo. È bene notare che io ho voluto scegliere per le mie esperienze un minerale di tenore medio, affinchè i risultati si potessero estendere, con le relative modificazioni e senza grandi distacchi, come ho avuto occasione di accennare avanti, sia ai minerali più ricchi che a quelli più poveri di zolfo.

1. *Frantumazione.* — Sia a mano che con i frantoi meccanici il minerale da me usato ho potuto ridurlo molto facilmente in pezzi della grossezza o di un grano di fagiuolo per i forni meccanici, o poco più di una grossa noce per i forni Maletra. Lo zolfo, friabile, intercalato o infiltrato nella ganga calcarea, fa rompere la massa con minor fatica che per il calcare ordinario compatto.

2. *Combustione.* — Per non ripetermi, rimando alla dettagliata descrizione che ne faccio nella parte sperimentale, sia con i forni Maletra che con quelli meccanici Herreshoff. Nel leggerle ciascuno potrà convincersi come il minerale di zolfo presenti la stessa facilità a bruciare dello zolfo libero; e la ganga, anzichè ostacolare

[1] Fu tentato alcuni anni addietro di utilizzare gli sterri per la preparazione dell'acido solforico. Mancano però notizie sperimentali in proposito. Si conosce soltanto che essendo la loro produzione saltuaria, il tentativo non potè essere continuato (Giornale di Sicilia del 23 agosto [illegible], lettera del signor Salvatore Manganaro); e nessuno pensò nè allora nè mai di impiegare allo stesso scopo il minerale vero e proprio, cioè quello in grossi pezzi.

il processo, lo modera favorevolmente, facendolo compire su più larga superficie. Le analisi mostrano come, a differenza che con le piriti, lo zolfo bruci tutto in un solo piano; e con cariche di chilogrammi 60, ed anche di chilogrammi 90, nel forno Maletra dopo 4 ore di combustione non rimanevano più che 0,03 per cento di zolfo solubile in solfuro di carbonio; ed in quello Herreshoff, nel quarto esterno del piano, in cui era caduta la polvere del minerale, la combustione era già completa. Inoltre si osserverà come il lavoro manuale penoso di rastrello in un caso, e quello meccanico nell'altro, in massima parte vengano risparmiati; sia perchè nei forni Maletra conviene lasciare a principio della combustione il minerale di zolfo ammucchiato; sia perchè ho trovato subito sufficiente introdurre il minerale al terzo piano, (contando dall'alto), e lasciare i primi due vuoti. Ciò anzitutto mi ha fatto evitare completamente il pericolo che parte di zolfo avesse potuto distillare inalterato, come capita talvolta nei forni a zolfo; e l'economia di mano d'opera (o di energia meccanica) che n'è risultata, è stata grandissima: certamente della metà; ma adottando i nuovi forni che io descrivo, nei quali si troveranno assieme i migliori vantaggi che risultano da tutte queste osservazioni sperimentali, diventerà con sicurezza circa un terzo di quelli attuali a pirite. Le ceneri ancora calde, sottostanti al piano di combustione, riscaldano l'aria che vi passa sopra prima d'arrivare a questo; e fanno sì che la corrente di gas ch'emana dal forno sia abbastanza calda perchè possa compire bene il lavoro di concentrazione e denitrificazione nella torre di Glover: ciò che difficilmente si ottiene coi forni a zolfo soltanto.

Il minerale di zolfo quindi presenta tutti i vantaggi di facilità di combustione ed economia di mano d'opera dello zolfo; brucia però in modo più regolare; e non presenta poi l'unico inconveveniente, che si possa rimproverare allo zolfo rispetto alle piriti, di non permettere il funzionamento, così utile nella pratica, della torre di Glover.

3. *Comportamento nei forni del carbonato di calcio contenuto nella ganga.* — L'unica preoccupazione per l'impiego del minerale di zolfo nelle fabbriche d'acido solforico poteva essere data dalla presenza di questo sale, che costituisce la massima parte della ganga, come mostrano i miei dati d'analisi. È noto ch'esso, riscaldandolo, si decompone:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

L'ossido di calcio avrebbe potuto provocare la perdita di una certa quantità di zolfo:

$$2CaO + 2S + 3O_2 = 2CaSO_4$$

e l'anidride carbonica avrebbe potuto ostacolare forse la preparazione dell'acido solforico; quantunque questa credenza, già esistita, sia stata oramai dimostrata erronea (1).

Io ho trovato che la decomposizione del calcare è limitatissima, perchè la temperatura dei forni non è molto alta. Difatti in quello Herreshoff, dove l'ho potuto misurare fuori della zona delle fiamme, ma nel medesimo piano, era di 450°, mentre il carbonato di calcio si decompone bene a circa 700°. Nella zona delle fiamme i vapori di zolfo, che vanno distillando, prima di bruciare, formano attorno al minerale uno strato coibente che ne impedisce un grande riscaldamento.

Le perdite avute in zolfo nelle ceneri complessivamente sono state per cento soltanto di 0,77 nei forni Herreshoff ed 1,73 in quelli Maletra. La maggiore perdita subita in questi ultimi è evidentemente dovuta all'azione di riverbero, che avrei potuto evitare soltanto demolendo la seconda soglia del forno, ciò che non mi era permesso di fare per pochi giorni di esperienze senza arrestare il lavoro della fabbrica, come mostrerò nella parte sperimentale. Dei gas ch'emanarono dalla Torre di Gay-Lussac dopo 5 giorni di funzionamento di tutti i forni a minerale di zolfo, quando la corrente d'aria fu regolata, nessuna parte ne veniva assorbita dalla soluzione di potassa, come vedremo nel quadro relativo, ciò che ci dimostra l'assenza di quantità apprezzabile di CO_2. La decomposizione diventerà ancora minore o sparirà quasi del tutto con la disposizione che io ho dato ai forni che propongo, nei quali, oltre ad impedire l'azione di riverbero suddetta, faccio passare una corrente d'aria a temperatura ordinaria al di sotto del pavimento del piano in cui avviene la combustione.

4. *Comportamento del solfato di calcio nella ganga.* — Ho constatato sia con l'analisi qualitativa, che quantitativa, come si vedrà, ch'esso per azione dello zolfo si riduce in solfuro:

(1) Lunge, l. c., 649.

$$CaSO_4 + 2S = CaS + 2SO_2$$

solfuro che poi, nelle soglie sottostanti alla seconda, ritorna ad ossidarsi in solfato. Però questa riduzione costituisce una ragione ancora di più per consigliare l'applicazione del minerale di zolfo alla preparazione dell'acido solforico. Perchè mentre nella preparazione dello zolfo libero, sia col metodo dei calcaroni che coi forni Gill, l'anidride solforosa, che si forma, viene perduta all'aria, e con essa lo zolfo che l'ha generata, donde l'espressione volgare « il gesso mangia lo zolfo [1] », nella preparazione dell'acido solforico è questo il prodotto di cui si ha bisogno.

5. *Grado di concentrazione dell'anidride solforosa e di purezza della corrente.* — Com'era d'aspettarsi, da quanto ho esposto nelle pagine precedenti, e come mostrano i dati d'analisi che riporterò più avanti, bruciando il minerale di zolfo si son ripetuti i medesimi vantaggi, che si conoscevano per lo zolfo rispetto alle piriti: è aumentata subito cioè la concentrazione dell'anidride solforosa nel rapporto circa di 1 : 1,3, perchè anche in questo caso l'ossigeno dell'aria vien consumato esclusivamente dallo zolfo; e la purezza della corrente è divenuta maggiore, perchè, come mostrano le analisi, il minerale di zolfo non contiene arsenico, nè altri elementi i cui ossidi o sali siano volatili; e lo zolfo che fonde nel primo istante e rimane in questo stato fisico nella massa finchè si consuma, agglutina un po' la polvere, ed impedisce che si sollevi.

Con questi due fatti interessanti vanno connessi tutti quei grandi e numerosi vantaggi che ne derivano alle fabbriche appunto dall'uso dello zolfo, invece delle piriti, già esposti; cioè impianti meno voluminosi nel rapporto di circa 1,3 : 1, economia di loro manutenzione, durata più a lungo, purezza maggiore dell'acido solforico che si ottiene.

6. *Perdita di zolfo e rendimento.* — Le perdite di zolfo sono dovute esclusivamente alla piccola decomposizione del carbonato di calcio in ossido, ed alla successiva combinazione di questo con lo zolfo e l'ossigeno per dare solfato di calcio; e possiamo consi-

[1] Oltre che per questo processo di riduzione, che è quello che interessava rammentare nel caso nostro, il gesso fa consumare ancora altro zolfo come combustibile per l'evaporazione delle due molecole d'acqua di cristallizzazione che contiene.

derare, per quanto ho detto sopra, che non superano 0,77 per cento del minerale usato, che equivale a 2,42 per cento di zolfo.

Il rendimento perciò non può subire altre variazioni molto sensibili dal teorico, con un regolare funzionamento delle camere, o dei forni di contatto, che soltanto proporzionalmente a questa piccola perdita. Mostrerò nella parte sperimentale che io ho ottenuto tonnellate 1,36 d'acido solforico delle camere, invece della quantità teorica 1,50 calcolata per una tonnellata del minerale usato del tenore, come ho detto di 31,75 per cento di zolfo.

Se avessi potuto subito evitare nei forni Maletra usati, l'azione di riverbero quanto nei forni Herreshoff, avrei ottenuto proporzionalmente tonn. 1,40 di acido. Siamo, come si vede, con valori molto vicini al teorico, anche senza tener conto della difficoltà grande di poter eseguire una rigorosa lettura di livello dell'acido formatosi nelle camere, e dello spostamento notevole nel calcolo del rendimento che potrebbe avere anche un errore di osservazione di solo mezzo millimetro, rispetto ai mm. 19 che in tutto ne ho ottenuto.

7. *Ceneri.* — Qualunque sia stato il forno da me impiegato, il residuo che ho ottenuto dalla combustione, anzichè un corpo morto, viene a costituire un prodotto utile. Come si vedrà dalle analisi che ne riporto nella parte sperimentale, contiene per cento soltanto tracce di solfuro di calcio, circa 3 d'ossido di calcio, 14,59 di solfato di calcio e 73,29 di carbonato di calcio, oltre 8,41 di sostanze non determinate. Ora un prodotto così fatto si può utilizzare in molti modi. Anzitutto si può impiegare come ghiaia nelle fabbriche, per gli stradali, per le strade ferrate, ghiaia che si vende a lire 2 a 4 il mc. o come materiale di riempimento. Nei siti dove manca il calcare può essere impiegata utilmente per la preparazione della calce viva o di cementi artificiali per usi ordinari, nei quali cioè la presenza di un eccesso di solfato di calcio nel prodotto di origine non possa arrecare gravi inconvenienti, ovvero come concime calcareo e solforato. Altre applicazioni potranno essere suggerite da condizioni locali; e così, per citare un caso, al R. Polverificio sul Liri si sarebbe potuto utilizzare per ricavare dalle acque di lavaggio della nitrazione del cellulosio, e forse anche della glicerina, la quantità d'acido nitrico che contengono, ottenendo un miscuglio di nitrato e solfato di calcio, prezioso

concime chimico. Finalmente dove in gran parte a nulla potrebbe servire sarà permesso buttarlo nei corsi d'acqua, risparmiando così quei grandi spazi di terreno, che, come ho detto, occupano le ceneri di piriti. Inoltre nelle ceneri del minerale di zolfo non è avvenuta fissazione d'ossigeno, mentre ciò si ha nelle ceneri di piriti; quindi il peso di trasporto di esse resta relativamente minore e di molto se il minerale è molto ricco di zolfo.

8. *Prezzo di vendita.* — Affinchè la nuova industria, che io propongo, possa entrare nella pratica è necessario indicare quale dovrebbe essere il prezzo di vendita dell'unità di zolfo per tonnellata del minerale di Sicilia rispetto a quello delle piriti, che dovrebbe riuscire conveniente per i consumatori e rimunerativo per i produttori.

Dall'esposizione critica e dalle prove sperimentali che ho addotte credo d'essere autorizzato a ritenere che, per tutti i vantaggi tecnici e le economie che apporta il minerale di zolfo rispetto alle piriti nella preparazione dell'acido solforico con tutti e due i metodi in uso, gli industriali, di qualunque nazione o sito ([1]), troverebbero maggiore convenienza ad impiegare il minerale zolfo, pagandone nelle opportune condizioni l'unità per tonnellata una volta e mezzo quella delle piriti.

Tale prezzo sarebbe rimunerativo per i produttori di quel minerale non meno di quello attuale dello zolfo libero. Difatti il prezzo odierno dell'unità di zolfo per tonnellata delle piriti nei porti italiani ho detto che è lire 0,50 a 0,55. Assumendo il valore inferiore lire 0,50, quello dell'unità del minerale di Sicilia, secondo la mia proposta, sarebbe lire 0,75 per tonnellata; ed un minerale che, come quello da me preso in esame, ne contenesse 32 per cento si venderebbe nei porti italiani $0,75 \times 32 = L.\ 24$ per tonnellata. E sia Genova, per esempio, questo porto. Da Catania a Genova la Navigazione generale, da notizie direttamente assunte, anche per piccole partite e per le balate di zolfo, piglia il nolo di lire 7,20 per tonnellata. È evidente che spedendo il minerale alla rinfusa — ciò che fa utilizzare molti spazi inerti, che restano in quel caso e di cui pure si tien conto — e su veliero, quel nolo non supe-

([1]) Non sarà forse inutile dire che tale convenienza cesserà certamente se la miniera di pirite è attigua o vicina alla fabbrica d'acido solforico.

rerebbe lire 5 per tonnellata. Quindi nei porti siciliani il prezzo di vendita sarebbe lire 19.

Ho mostrato avanti che le distanze ferroviarie da quei porti alle miniere non superano mai km. 100, e per più della metà km. 50. Adottiamo la distanza di km. 75 per potere comprendere nel nostro ragionamento il massimo numero di miniere; e per il trasporto ferroviario non la cifra attuale di lire 4,068 a tonnellata, in uso per la Sicilia; ma, per misura d'equità, che verrà certamente da tutti riconosciuta, trattandosi di prodotti ugualmente ricchi, l'altra di lire 3,42 (1), che si concede attualmente per le piriti, sempre calcolata per la distanza di km. 75; ed inoltre per spese di carico e scarico lire 1, cioè lire 7,32 in tutto: alla stazione ferroviaria più vicina alla miniera, dentro quei km. 75, il minerale si venderebbe per lo meno a 19 — 4,32 = 14,63. Ma il prezzo attuale di vendita del minerale nei piani delle miniere, ricavato dividendo quello totale dello zolfo prodotto per le tonnellate di minerale che l'hanno fornito, nel 1905 risulta di lire 11,39, e nel 1906 di lire 11,27, in media di lire 11,33 (2); dunque affinchè per l'esercente della miniera potesse risultare ugualmente rimunerativo il vendere, ai prezzi attuali, per le sue applicazioni di oggi, lo zolfo fuso, ovvero il minerale di zolfo, quale si estrae, per impiegarlo direttamente alla preparazione dell'acido solforico, la differenza di 14,69 — 11,33 = L. 3,36 dovrebbe bastare a pagare tutte le altre spese, compresa quella più grave del trasporto del minerale dai piani della miniera alla stazione ferroviaria più vicina.

Ora se si pensa che alcune miniere interessanti, sia per quantità di produzione che per ricchezza di contenuto di zolfo, come quelle di Campofranco, si trovano attigue alla stazione ferroviaria, queste lire 3,36 residuali (3) per tonnellata di minerale sarebbero

(1) Senza dire che con un po' di buona volontà si potrebbe chiedere anche di meno, come si riscontra in alcune tariffe eccezionali (1006) per il carbone, che si fa pagare a lire 2,183 per tonnellata e la distanza sempre calcolata per km. 75. Un prezzo eccezionale, per lo meno di partenza dalla Sicilia, sarebbe in tal caso giustificato anche dalla grande importanza dell'industria, che metterebbe in movimento qualche milione di tonnllatee. E' noto poi che lo zolfo in pani, essendo minerale più ricco, paga circa un terzo in più del minerale di zolfo nei trasporti ferroviari; ed in quelli marittimi si può considerare in cifra rotonda una differenza quasi uguale.

(2) Rivista del servizio minerario del 1905, p. XIX e del 1906, p. XXIII.

(3) E' evidente che con minerale più ricco di zolfo si hanno condizioni sempre più vantaggiose, poichè il prezzo delta tonnellata, a lire 0,75 per unità, verrebbe aumentato di lire 3 per ogni 4 unità di zolfo. I minerali più ricchi permetteranno di far la concorrenza alle piriti anche nel caso che si abbassasse notevolmente il prezzo della loro unità di zolfo.

più che sufficienti non solo a pagare quelle spese, ma a far raggiungere subito lo scopo che mi ha mosso in questo lavoro; che non è certamente quello di far vendere tutta la produzione mineraria solfifera di Sicilia come tale; ma di aprire ad una buona parte di essa una grande via di consumo non accessibile per ora alla Compagnia americana, in modo da poter mettere in commercio, sotto nuova forma, una quantità di zolfo presso a poco equivalente a quella che prima si esportava in America. Cesserebbe così la pletora di produzione e lo stato di marasmo che ne deriva, e ritornerebbe il benessere fra quelle laboriose popolazioni.

A raggiungere lo scopo basterebbe che ogni anno un milione circa di tonnellate di minerale di zolfo, cioè poco più di un quarto ([1]) della produzione attuale, potesse aver collocamento per la fabbricazione dell'acido solforico, conquistando soltanto un quarto del mercato mondiale, tenuto per ora dalle piriti ([2]).

Che se poi il minerale di zolfo. entrato in commercio, dovesse trovare successo maggiore in questa applicazione per l'acido solforico, e nuove vie, già prevedibili, in altre analoghe, i proprietari di miniere lontane dalla stazione ferroviaria non avrebbero che a prolungare le gallerie di carreggio, già esistenti nelle loro miniere, sino ad uscire nella valle, come ho accennato avanti, per trainare quivi il minerale, anzichè sollevarlo alla bocca del pozzo; e completare il trasporto con rami consorziali ferroviari, ai quali non verrebbe certamente negata la sovvenzione chilometrica solita che dà il Governo per facilitarne la diffusione. Si avrebbe così anche un'economia sul costo di produzione del minerale, che unita alle lire 3,36 residuali suddette o alle cifre equipollenti per i minerali più ricchi, metterebbero tutte le miniere in condizione di avviare pure in questo senso l'utilizzazione del loro prodotto.

IV.

Parte sperimentale.

Le esperienze furono eseguite in due fabbriche diverse: le prime, col forno Maletra e le camere di piombo, presso il R. Pol-

([1]) Nel 1905 la produzione di minerale fu di tonn. 3.760.534, e nel 1906 scese a tonn. 3.273.901 (Rassegna del servizio minerario, l. c.).

([2]) Ho detto avanti che la produzione mondiale annuale dell'acido solforico monoidrato si calcola poco più di 4 milioni di tonnellate; e per produrre una tonnellata di quest'acido monoidrato occorre, in cifra rotonda, pure tonn. 1 di minerale di zolfo, contenente il 32 per cento di zolfo.

verificio militare sul Liri; le altre, successive, col forno meccanico Herreshoff ed il metodo di contatto, alla Fabbrica di prodotti azotati di Piano d'Orte, presso Torre dei Passeri.

Prima d'incominciare a descriverle mi è grato dovere ringraziare vivamente S. E. il Ministro della guerra e l'illustre ing. Corradini, che mi permisero rispettivamente di avvalermi, senza restrizioni, degli impianti di quelle due interessanti Fabbriche; l'illustre colonnello Achille Zanotti, direttore del R. Polverificio, ed il chiarissimo dottor Edoardo Siebner, direttore della Fabbrica di prodotti azotati, che con la più grande liberalità e gentilezza misero a disposizione i mezzi ed aiuti necessari alle mie ricerche; e tutti i signori Ufficiali, Chimici, Capotecnici ed Operai delle due officine, che fecero a gara nel facilitarmi il compito, con interessamento dal quale traspariva uno squisito senso di patriottismo. E voglio compire questo tributo d'affetto e di riconoscenza permettendomi ancora di segnalare il chiarissimo comm. Francesco Palumbo Cardella, ispettore capo presso il Ministero d'Agricoltura, Industria e Commercio, il quale, con intelletto ed amore, non ha risparmiato fatiche e consigli per agevolare l'opera mia.

A) *Minerale di zolfo impiegato.* — Proveniva, come ho detto avanti, dalla miniera Trabonella, presso Caltanissetta.

Oltre lo zolfo libero cristallizzato, mostrava frequenti cristalli di solfato di calcio laminari e trasparenti. La massa calcarea in alcuni pochi punti era d'aspetto cristallino; ma per la massima parte amorfa, disseminata di zolfo, di colorito bianco grigio o rossastro.

Qualitativamente la ganga conteneva calcio, magnesio, ferro, alluminio, tracce di potassio, di sodio e di stronzio, e gli acidi carbonico, solforico, solfidrico e silicico.

Quantitativamente vi determinai lo zolfo, il calcio e gli acidi carbonico e solforico.

Prelevamento del campione. — Dal mucchio di frantumi preparato per il forno presi tre campioni di circa kg. 5 ciascuno, in posti e tempi diversi, li feci sminuzzare alquanto finamente, rimescolai bene e ne tolsi da ciascuno circa gr. 500, che feci ridurre in polvere molto fina. Invece di riunire questi tre campioni ultimi in uno solo, preferii analizzarli separatamente per conoscere quali variazioni si potevano avere nelle percentuali fornite da un medesimo stok di minerale.

Zolfo. — Lo determinai versando una certa quantità di polvere, pesata per differenza, dentro un cartoccio di carta da filtro contenuto in un Soxhlet, e facendo bollire a ricadere con solfuro di carbonio anidro e distillato per quattro ore. Dopo quel tempo il solvente scendeva del tutto incoloro. Scacciato il solvente a bagno maria, riscaldai il residuo in stufa a 100 gradi per eliminarne le ultime tracce. Osservai allora che difficilmente si arriva ad ottenere peso costante e la sparizione quasi assoluta dell'odore del solfuro di carbonio, anche dopo parecchie ore di riscaldamento a 100°; tuttavia per gli usi tecnici dopo due ore di riscaldamento a 100° la eliminazione del solfuro di carbonio si può ritenere completa; perchè le perdite ulteriori diventano poi trascurabili, come mostrerò più sotto coi dati di analisi.

L'estrazione con etere, ovvero con tetraclorometane, che volli tentare pure, riesce troppo lenta, ed occorrerebbero parecchi giorni affinchè potesse essere completa.

Il mio bravo assistente prof. dott. E. Mameli, al quale diedi subito l'incarico di studiare più accuratamente l'estrazione con solfuro di carbonio di quello che non abbia potuto fare io in Fabbrica, per il poco tempo di cui potei disporre, mi ha comunicato d'essere riuscito ad ottener peso costante del residuo riscaldandolo nella stufa, dopo scacciato il solvente, sino ad incipiente fusione dello zolfo agli orli della massa (110-112°), lasciando poi abbassare lentamente la temperatura e conservandola per circa un'ora a 100°.

Ecco i risultati delle analisi da me eseguite:

	Minerale impiegato	Zolfo estratto
1° campione	23,1429	6,9419
2° campione	16,7108	5,4652
3° campione	24,2926	7,9114

Trovato per cento:

	I	II	III	Media
Zolfo . . .	30,00 (1)	32,70 (2)	32,56	31,75

(1) Dopo 6 ore di riscaldamento a 100° non si aveva ancora peso costante; ma dalla pesata eseguita dopo due ore a 100° risultava per cento S 30,05.

(2) Dopo 5 ore di riscaldamento a 100°, e non si aveva peso costante; ma dopo le prime due ore si era avuto già 32,70 per cento.

Industrialmente la determinazione di zolfo si potrebbe eseguire, anche in miniera, e rapidamente col metodo indicato da Macagno ([1]) per l'analisi dello zolfo grezzo, cioè agitando una quantità pesata di polvere fina di minerale, prelevata dalla massa con le cure suddette, ripetute volte con una quantità pesata di solfuro di carbonio sino ad estrazione completa dello zolfo e determinando la densità della soluzione a 15° quando la polvere della ganga si è depositata.

Facendo uso delle tavole di Pfeiffer ([2]), da questo dato si può calcolare subito la percentuale dello zolfo contenuto nel minerale ([3]).

Acido solforico e calcio. — Queste due determinazioni furono eseguite contemporaneamente disgregando il solfato di calcio per ebollizione, prolungata un'ora, con eccesso di soluzione di carbonato sodico al 10 per cento; nel liquido filtrato si determinò l'acido solforico, separando bene lo zolfo che precipita nell'acidificare con acido cloridrico diluito; e nel residuo sul filtro si determinò il calcio, trattandolo con acido nitrico diluito.

		Minerale impiegato	Solfato di bario ott.	Carbonato di calcio ott.
1° campione	Gr.	3,5140	0,1163	2,1290
2° campione	»	3,4210	0,1629	1,9430
3° campione	»	3,8215	0,2151	1,6393

Trovato per cento:

	I	II	III	Media
SO_4	1,36	1,96	3,14	2,15
Ca	24,23	22,72	23,24	23,40

Acido carbonico. — Lo determinai a spostamento, usando il noto apparecchio Fresenius. Per ottenere risultati concordanti conviene impiegare acido cloridrico diluito, col quale non è necessario

([1]) Chem. News, 43, 192.

([2]) Zeitschrift anorganische Chemie, 15, 194, e Lunge, l. c., 126.

([3]) Descriverò tra breve alcuni solforimetri, che sto facendo costruire, i quali permetteranno la determinazione di zolfo in pochi istanti anche alle persone inesperte in analisi.

riscaldare, prendendo le dovute cautele ad evitare le perdite. Con acido solforico, e peggio ancora con acido nitrico, anche molto diluiti, una parte dello zolfo libero si ossida in anidride solforosa.

	Minerale polverizzato	Perdita di CO_2
1° campione	3,9947	1,0447
Id.	5,0439	1,3139
2° campione	3,9542	0,9732
3° campione	6,4372	1,6013

Trovato per cento:

	I		II	III	Media
CO_3	35,66 / 35,52	35,59	33,57	33,92	34,36

Riepilogando, il minerale conteneva per cento:

S	31,75
Ca	23,40
CO_3	34,36
SO_4	2,15
Non determinato	8,34
	100,00

Considerando tutto SO_4 combinata con Ca, e che il gesso vi esiste cristallizzato e contiene perciò $2H_2O$, si ha per cento:

S	31,75
$CaSO_4 2H_2O$ (1) :	3,86
$CaCO_3$.	56,15
CO_3 residuale	0,71
Non determinato	7,53
	100,00

B) *Esperienze al R. Polverificio militare sul Liri con forno Maletra e camere di piombo.* — Vi funzionava un sistema di otto

(1) Calcolato per $CaSO_4$ sarebbe 3,05, e quindi le 2 mol. di H_2O portano un aumento per cento di 0,81. Il calcio rimasto 22,50 l'ho combinato tutto con la quantità equivalente di CO_3 e si ebbe il piccolo residuo di 0,71, il quale, oltre che alle differenze d'analisi nei limiti d'errore sperimentali, si può attribuire alla piccola quantità di magnesia contenuta nel minerale.

forni Maletra, adiacenti, disposti su unico fronte di m. 12,56. Ogni forno è a sei piani, larghi m. 1 e profondi m. 2,70, con voltine dello spessore di cm. 8, eccetto l'inferiore di cm. 16, che lasciano nei singoli piani lo spazio alto di cm. 30 nel primo, cm. 12 nei quattro successivi e cm. 20 nel piano inferiore. I piani comunicano alle estremità tra di loro in modo alterno per un tratto di cm. 45; hanno sportelli di cm. 26 di larghezza: il primo a lume intero per permettere l'entrata di lunghe pale rettangolari, terminanti a becco di flauto, contenenti il minerale (caricatori); gli altri a luce a metà soltanto, per il passaggio dei rastrelli. Il piano inferiore alla distanza di cm. 22,5 dallo sportello ha un foro a pareti un po' inclinate, largo superiormente cm. 25 ed inferiormente cm. 20, per il quale passano le ceneri esaurite in apposite casse sottostanti, aprendolo per mezzo d'una saracinesca.

Il piano inferiore è più alto degli altri quattro, che vi stanno sopra, perchè ivi si dispongono le ceneri, provenienti dal quinto piano, soltanto nella metà posteriore, dopo avere spostato nella metà anteriore quelle che vi preesistevano; così il forno, pur avendo sei piani, funziona come se ne avesse sette, cioè contiene 7 porzioni di minerale, che hanno trascorso un tempo successivamente più lungo d'arroventamento.

La corrente d'aria si regola aprendo più o meno per mezzo d'un lungo chiodo piramidale (spina) lo sportello del piano inferiore.

I gas ch'emanano dai forni circolano assieme attraverso due camere a tramezzi a zig-zag, sovrapposte ai forni medesimi per tutta la lunghezza; ma poichè trascinavano ancora molta polvere ed anidride arseniosa, si sentì il bisogno di farli passare attraverso un'altra camera di deposito che si costruì lateralmente. Da questa, per una conduttura larga cm. 70, passano nella torre di Glover, posta accanto a quella di Gay-Lussac e di grandezza uguale, alta complessivamente m. 12,30, di cui 4,38 di zoccolo; e del diametro di m. 2,204, a chiusura idraulica d'acido solforico. Entrano poi nel tamburo di testa, posto in alto, della capacità di di mc. 19 (1,50 × 1,75 × 7,25); quindi nella camera propriamente detta, della capacità di mc. 3278 (7,50 × 9,40 × 46,50); e finalmente nel tamburo di coda di mc. 444 (7,50 × 9,40 × 6,30), tutta a chiusura idraulica come la Glover; e da qui per mezzo di un grande

tubo ritorna avanti per entrare nella torre Gay-Lussac e nel camino. Un apparecchio d'Orsat per cc. 100, collocato in corrispondenza delle due torri, con le relative prese di gas, permette in pochi minuti l'analisi dei gas ch'emanano dai forni e dalla torre Gay-Lussac; una razionale distribuzione di prese di gas con campane di vetro o di acido, con relativi densimetri e termometri, permette di sorvegliare ad ogni istante e senza fatica l'andamento del processo in tutte le sue parti.

Sono preposti a questo, come ad altri servizi, il chiar.mo capitano d'artiglieria Luigi Ansaldi, l'egregio capotecnico Michele Buononio ed il capo operaio Buzzi, e vi attende più immediatamente l'esperto capo operaio Lingua; ed io non saprei come meglio esprimere l'ammirazione che mi ha destato l'opera intelligente e scrupolosa di tutti loro, ed il funzionamento regolare, che consigliando i nostri industriali, i quali hanno da costruire delle fabbriche d'acido solforico con camere di piombo, di mandare il loro capo tecnico a visitare quella sul Liri per formarsi un concetto esatto di quale grado di pulitezza e precisione sono suscettibili quelle fabbriche, che altrove si trovano spesso luride e disagiate per gli operai.

Incominciai le mie esperienze il 28 agosto u. s. alle ore 9, nel forno n. 5, dopo aver fatto frantumare a mano (in mancanza di frantoi meccanici, perchè ivi viene ritirata la pirite già in polvere) in pezzi della grossezza del brecciame di strada. Spostate al solito le piriti da un piano all'altro, lasciando il superiore libero, aveva preparato nei caricatori kg. 90 di minerale di zolfo, allo scopo di continuare a far funzionare le camere con una quantità d'anidride solforosa presso a poco uguale a quella dei giorni precedenti in cui s'erano caricati kg. 60 di pirite a 47-48 per cento di zolfo ogni tre quarti d'ora, tenendo conto perciò che il minerale ch'io impiegava conteneva circa due terzi di zolfo delle piriti. Ma avendo osservato che appena introdotta parte di questa carica si sollevarono fiamme alquanto alte, che s'incanalavano nella conduttura, ad evitare il pericolo della distillazione d'una certa quantità di zolfo non bruciato, ne trascurai una parte, che, ripesata, era di kg. 20; e feci lasciare il minerale introdotto ammucchiato, contrariamente a quanto è necessario nelle piriti. Le fiamme si conservarono alte per circa 2 ore, poi bastò distendere un po' il minerale affinchè

si riattivassero; ma dopo 4 ore la combustione era cessata, il forno era divenuto scuro ed il residuo conteneva soltanto ancora 0,03 per cento di zolfo solubile in solfuro di carbonio. Lo feci quindi passare nel piano sottostante, dopo compiti i soliti spostamenti delle piriti che vi si trovavano, e misi nel primo una nuova carica di kg. 70, la quale si comportò come la precedente, e così tutte le altre che si succedettero ogni 4 ore con le solite norme di spostamento. Quando, dopo 24 ore, tutte le piriti erano state eliminate ed una nuova carica era stata introdotta, si osservarono soltanto fiamme e color rosso nel primo piano, un rosso appena incipiente nel secondo e scuro in tutti gli altri. Per quel giorno gli altri 7 forni continuarono ad essere alimentati a pirite con la solita carica di kg. 60 ogni tre quarti d'ora.

Frattanto però in tutti i forni allo sportello del 3° piano (a partire dall'alto), a luce a metà, ne aveva fatto sostituire un altro a luce intera, come si trovava nel 1° piano; ed il giorno 29 alle ore 9, dopo eseguiti nel forno n. 5 i soliti spostamenti dei residui, lasciai del tutto vuoti il 1° e 2° piano ed incominciai a caricare il forno soltanto dal 3°.

Osservai allora, ciò che aveva preveduto e mi aveva spinto a questa semplificazione, che le fiamme del 3° piano passarono nel 2° ed arrivarono a lambire perfino il 1°, senza però occuparlo. Così ogni pericolo di perdita di zolfo veniva evitato, quei due primi piani inoltre restavano a far depositare la polvere che la corrente trascinava, mentre gli altri sottostanti al terzo compivano quasi esclusivamente la funzione di riscaldare l'aria prima che arrivasse a questo. Allo stesso modo continuai a caricare successivamente tutti gli altri forni, uno ogni tre quarti d'ora sino a sostituire le piriti. Dal giorno 30 al 2 settembre feci far delle cariche di kg. 60 ogni mezz'ora, per ritornare al concetto di prima di usare una quantità di zolfo corrispondente a quella che si consumava con le piriti; e finalmente dal giorno 2 al 3 volli provare anche una carica maggiore di kg. 90 ogni mezz'ora, col solito avvicendamento. Lo zolfo bruciò tutto a 3° piano ed i forni funzionarono sempre ottimamente con una mano d'opera ridotta a meno della metà ed una temperatura molto più mite dei forni, che ne rende molto meno penoso il lavoro. Il giorno 3 aveva già osservato abbastanza e ritornai a sostituire le piriti in tutti i forni a partire

dal 1° piano, al solito, mescolandole con un po' di minerale di zolfo, per facilitarne l'accensione, ciò che avvenne subito e senza inconvenienti.

Ecco i risultati quantitativi delle analisi e di tutte le osservazioni fatte:

1. *Cariche di minerale di zolfo nei forni Maletra*:

28	agosto	1907	N.	6	a	Kg.	70	Kg.	420
29	»	»	»	36	»	»	»	»	2.520
30	»	»	»	4	»	»	»	»	280
30	»	»	»	44	»	»	60	»	2.640
31	»	»	»	48	»	»	»	»	2.880
1°	settembre	»	»	48	»	»	»	»	2.880
2	»	»	»	7	»	»	»	»	420
2	»	»	»	41	»	»	90	»	3.690
3	»	»	»	20	»	»	»	»	1.800
				Totale	.	.	.	Kg.	17.530

2. *Temperatura dell'acido che usciva dalla Glover nei giorni successivi dal 28 agosto al 3 settembre:*

92°, 92°, 94°, 91°, 102°, 98° (1).

(1) Nei giorni precedenti alle mie esperienze aveva oscillato sempre tra 90-92°, con funzionamento del tutto regolare della torre di Glover.

3. *Contenuto di* SO_2 (1) *e* O_2 *nei gas provenienti dai forni e di quelli che uscivano dalla Torre di Gay-Lussac:*

DATA	Forni (2)		Gay-Lussac	
	SO_2	O_2	SO_2	O_2
27 agosto 1907	5,2	11,6	0	5,2
28 » »	5,8	12,4	0	8,0
29 » » (ore 9) . .	5,8	12,0	0	6,4
29 » » (ore 16) . .	7,0	10,8	0	8,0
30 » »	8,8	10,2	0	6,6
31 » » (ore 9) . .	7,2	12,4	1	4,0
31 » » (ore 12) . .	7,2	11,8	0,8	8,2
31 » » (ore 18) . .	7,8	11,4	0,7	8,2
1 settembre » (ore 9) . .	6,4	13,0	0,8	8,0
1 » » (ore 12) . .	4,4	15,4	0	14,8
1 » » (ore 18) . .	4,4	15,4	0	14,8
2 » » (ore 9) . .	4,8	14,8	0	14,2
2 » » (ore 18) . .	6,4	13,6	0	13,2
3 » »	8,0	11,6	0	7,2
4 » » (ore 9) . .	4,8	14,0	0	11,0
4 » » (ore 18) . .	5,2	13,4	0	10,8

(1) Tutto il volume di gas assorbito dalla potassa venne considerato come SO_2; ma la determinazione diretta di questa con l'iodio non fu eseguita.

(2) Non arrecheranno meraviglia le oscillazioni che si ebbero nel contenuto di O_2 e di SO_2 il 1° settembre, quando si saprà che dal giorno 30, in poi, in tutte le ore del pomeriggio si ebbero grandi rovesci di pioggia, che, raffreddando il camino, turbarono il tiraggio, e che concorse a ciò pure un guasto sopraggiunto nell'unica caldaia a vapore, il cui forno era connesso al camino medesimo. Inoltre la percentuale molto elevata di SO_2, che si ebbe il giorno 30, e la presenza di 1 % di SO_2 nella corrente che emanava dalla torre di Gay-Lussac il giorno 31, ci indusse ad aumentare la quantità d'aria, aumento che riuscì superiore al nostro desiderio; ma che valse tuttavia a farci ottenere subito quanto ci interessava, la sparizione cioè di SO_2 dai gas della torre di Gay-Lussac. Raggiunto questo scopo, e in modo definitivo, riuscimmo, senza difficoltà il giorno dopo (il 2) a regolare la quantità di aria innalzando il contenuto di SO_2; contenuto che il giorno 3, ultimo di mie esperienze, in re-

4. *Analisi dell'acido solforico prodotto in relazione con quello dei giorni precedenti.*

DATA	Acido della Camera			Acido della torre di Glover			Acido della torre di Gay-Lussac		
	Densità a 15° C	N_2O_3 %	NO_2 %	Densità a 15° C	N_2O_3 %	NO_2 %	Densità a 15° C	N_2O_3 %	NO_2 %
19 agosto. .	1,568	—	tracce	1,718	—	tracce	1,710	0,54	—
22 » . .	1,566	—	—	1,724	—	id.	1,717	0,48	—
28 » . .	1,565	—	—	1,734	—	id.	1,726	0,41	—
29 » . .	1,558	—	—	1,735	—	id.	1,729	0,37	—
30 » . .	1,562	—	—	1,721	—	—	1,725	0,47	—
31 » . .	1,559	—	tracce	1,721	—	0,08	1,720	0,27	—
1 settembre	1,563	—	id.	1,717	—	0,03	1,713	0,48	—
2 » . .	1,556	—	id.	1,720	—	tracce	1,719	0,39	—
3 » . .	1,554	—	id.	1,712	—	0,0..	1,712	0,47	—

La determinazione di N_2O_3 fu fatta con soluzione titolata di permanganato di potassio e quella di NO_2 col nitrometro di Lunge.

5. *Acido solforico prodotto e rendimento.* — Ho tenuto conto della produzione avuta dal giorno 30 agosto (ore 9) al 2 settembre (ore 9), in cui si fecero cariche di kg. 60 ogni mezz'ora; e di quella delle 24 ore successive con cariche dì kg. 90 ogni mezz'ora in cui si consumarono perciò in tutto kg. 12.790 dì minerale. Il livello dell'acido nella camera salì di mm. 19, corrispondenti a litri 9481, i quali alla densità 1.554, constatata l'ultimo giorno, corrispondono a kg. 14.733. Si ottennero inoltre in quei giorni nella Glover circa kg. 2400 d'acido, corrispondenti a kg. 2644 d'acido delle camere, di cui si ebbero perciò complessivamente kg. 17.377. Ogni tonnellata di minerale produsse perciò tonnellata 1.36 d'acido delle camere, invece di tonn. 1,50, quantità teorica calcolata per la percentuale 31,75 di zolfo contenuto nel minerale. Se si tien conto dei

golare funzionamento è salito di nuovo ad 8. E' interessante poi osservare come appena si ritornò, il giorno 4. al regime a pirite, la quantità di SO_2, senz'altro cambiamento nella quantità d'aria introdotta, sia discesa a 5,2, come l'avevo trovata andando in fabbrica. Della piccola differenza che c'è tra la somma dei volumi di $SO_2 + O_2$ e l'ossigeno contenuto nell'aria ritornerò ad occuparmi sperimentalmente in altra occasione.

limiti di errore d'osservazione in analisi di tal natura si può asserire che il rendimento si avvicini molto alla quantità teorica.

6. *Composizioni delle ceneri del 2° piano* (¹). — Furono raccolte appena spostate dal 1° piano dopo 4 ore di combustione, e conservate tosto in boccetta a smeriglio. Le determinazioni furono eseguite seguendo i metodi accennati a proposito dell'analisi del minerale. Le ceneri furono finamente polverizzate.

1° Zolfo libero: gr. 42,5400 di ceneri fornirono con solfuro di carbonio gr. 0,0143 di zolfo. Trovato °/₀ S 0,033 (²).

2° Acido solforico e calcio: gr. 3,5100 di ceneri fornirono gr. 0,7800 di $BaSO_4$ e gr. 3,4521 di $CaCO_3$. Trovato °/₀ SO_4 9,14; Ca 39,34.

3° Acido carbonico: gr. 3,8839 di ceneri perdettero a spostamento gr. 1,3553 di $CO_2 + H_2S$. Togliendovi H_2S, trov. °/₀ CO_3 45,68.

4° Acido solfidrico: fu determinato spostandolo con gli acidi e con corrente d'aria e titolando nell'acqua in cui venne raccolto con soluzione $^n/_{10}$ di iodio (Dott. De Righi). Trovato °/₀ solfo ionico 1,30 e 1,31.

Riassumendo, queste ceneri contenevano per cento parti:

S (libero)	0,03
SO_4	9,14
CO_3	45,68
S (ionico)	1,30
Ca	39,34

e combinando S (ionico), SO_4 e CO_3 con Ca ed il residuo di Ca con ossigeno si ricava:

S	0,03
$CaSO_4$	12,96
CaS	2,94
$CaCO_3$	76,21
CaO	4,68
Non determinati	3,18
	100,00

(¹) Chiamo primo il piano effettivamente 3° del forno, dove si è introdotto il minerale, come ho detto avanti.

(²) Questa determinazione fu eseguita con la cenere proveniente dalla carica con kg. 60: un'altra con la carica di kg. 90 ogni mezz'ora mi diede di zolfo libero °/₀ 0,06.

7. *Composizione delle ceneri esaurite.* — Chiamo esaurite quelle estratte dal piano inferiore. Anch'esse, ancora calde, furono conservate in boccetta a turacciolo a smeriglio e ben polverizzate prima d'analizzarle.

1° Zolfo libero: nulla.

2° Acido solforico e calcio: gr. 3,5632 di cenere diedero gr. 0,8965 di $BaSO_4$ e gr. 3,2256 di $CaCO_3$. Trovato % SO_4 10,35, Ca 36,21.

3° Acido carbonico: gr. 4,7632 di ceneri perdettero a spostamento gr. 1,5418 di CO_2 e H_2S. Togliendovi H_2S, trov. % CO_3 43,92.

4° Acido solfidrico: determinato come sopra, trovato % S (ionico) 0,15.

Riassumendo quindi queste ceneri contenevano per cento parti:

Solfo libero	tracce
SO_4	10,35
CO_3	43,92
S (ionico)	0,15
Ca	36,21

e combinando S ionico, SO_4 e CO_3 con Ca, e la quantità residuale di questo con ossigeno, si ha per cento:

CaS	0,36
$CaSO_4$	14,59
$CaCO_3$	73,29
CaO	3,35
Non determinati	8,41
	100,00

Per conoscere quale perdita di zolfo avviene nelle ceneri, calcoliamo anzitutto la piccola quantità 0,36 di CaS, che rimane inalterato, come $CaSO_4$, e si ha 0,68 per cento, che unito all'altra percentuale, danno $CaSO_4$ per cento 15,27.

Ma tenendo conto della perdita di peso nella combustione di 31,75 per cento di zolfo subita dal minerale (ammesso, per semplicità di calcolo, ch'esso sia sparito completamente, mentre come vedremo subito una piccola parte rimane ossidato in SO_4) riferendo questa quantità di solfato di calcio a 100 p. di minerale, diventa 10,42, di cui nel minerale ne preesisteva 3,05 per cento; si

ha così un residuo di 7,37 di $CaSO_4$, corrispondente a 1,73 per cento di zolfo — cifra che rappresenta la perdita in zolfo subìta nell'impiego di quel minerale, come d'altra parte ci aveva dimostrato quasi il rendimento in acido solforico che ci ha fornito il minerale medesimo.

Ho mostrato avanti estesamente l'importanza di tutti questi risultati d'analisi, mettendoli anche in confronto con quelli analoghi forniti dalle piriti.

C) *Esperienze alla Fabbrica di prodotti azotati ed altre sostanze utili all'agricoltura di Piano d'Orte (Torre dei Passeri) con forno meccanico Herreshoff e metodo di contatto.* — In questa Fabbrica si trovano 14 forni meccanici Herreshoff, di cui 12 sempre in funzione per alimentare una batteria di 4 forni di contatto. Consumano assieme tonnellate 30 di pirite al giorno; io invece non aveva a disposizione che soltanto le 22 tonnellate di minerale rimastemi al regio Polverificio sul Liri; poichè quando feci la richiesta del minerale medesimo non credeva di poter eseguire subito anche queste altre esperienze; e per aspettare l'arrivo di non meno di tonn. 150 di minerale per poter anche qui lavorare con tutti i forni circa 5 giorni sarebbe occorso molto tempo. Dovetti quindi rinunziare, almeno per ora, allo studio d'una delle interessanti questioni che qui erano da chiarire, cioè quale semplificazione comportasse tutto il complesso sistema di purificazione scrupolosa della corrente dei gas, che vi trovai, come l'esige il metodo di contatto, impiegando minerale di zolfo; e limitarmi ad osservare in qual modo funzionavano con questo materiale i forni meccanici e con quali vantaggi ed economie, facendo uso d'un solo forno per poter estendere l'osservazione a più giorni [1].

[1] Io cercai tuttavia di determinare la quantità e qualità di cenere che veniva trascinata dalla corrente. Perciò al tubo di sviluppo dei gas del forno usato feci saldare un piccolo tubo di piombo, al quale attaccai due bocce di lavaggio con acqua. Per mezzo d'un aspiratore a caduta d'acqua feci gorgogliare lentamente attraverso ad esse circa litri 150 della miscela dei gas provenienti dal forno: si raccolse una quantità così piccola di polvere, che riuscì malagevole riunirla su filtro per pesarla.

Tentai d'ottenere un risultato più diretto nella determinazione quantitativa facendo passare i gas provenienti dal forno attraverso un lungo tubo ad ...io di fili secchi d'amianto, già pesato e raffreddato esternamente. Dopo ...ra raccolta una quantità piccolissima di polvere. Trattai perciò sen-

Sopraintendeva più direttamente alla fabbricazione dell'acido solforico l'egregio dott. Galiari Alessandro, molto sollecito nel far mettere in opera tutto quanto era necessario.

Il minerale, come per la pirite, veniva frantumato, per mezzo di frantoio meccanico, in pezzi della grossezza circa d'un pisello. Appena dall'imbuto cadeva nella prima soglia del forno, già in funzione con pirite, lo zolfo si accendeva e continuava a bruciare per l'estensione di tre quarti circa del piano, con fiamme alquanto alte, azzurre, ma colorate in rosso arancio calcio in vicinanza dei pettini, per quel po' di polvere che questi sollevano nel loro passaggio. Nel quarto esterno del piano non si osservavano affatto fiamme e si poteva dire la combustione cessata del tutto. Un termometro immerso in quella regione, a cm. 30 circa dal foro esistente nella parete, da cui l'aveva introdotto, evitando poi l'accesso dell'aria da quella parte per mezzo d'un tappo d'amianto, segnò dopo due giorni di funzionamento del forno esclusivamente col minerale di zolfo la temperatura di 455°, e si abbassò ancora soltanto di poco, sino a 440°, dopo 5 giorni, e la zona di combustione mostrò una certa tendenza a restringersi ancora verso l'albero. Quando tutte le piriti furono spostate si ebbe colore oscuro in tutti i piani sottostanti al primo, soltanto a secondo piano si osservava la caduta di tratto in tratto di qualche gocciolina di zolfo fuso attraverso qualche fenditura che si trovava nel pavimento del piano superiore, e la temperatura in esso, determinata come nel primo, oscillò nei giorni successivi fra 260°-270°; al terzo piano attorno all'asse si osservavano delle fiamme azzurre di zolfo per un po' di polvere di minerale che vi arriva direttamente dall'imbuto, senza fermarsi al primo piano; nel resto del campo buio e la temperatura oscillò tra i 165°-210°; a 4° piano buio completo e temperatura 68°-80°; al 5° lo stesso, e temperatura 28-59°.

---

l'altro con solfuro di carbonio, ma non si asportò alcuna traccia di zolfo. Non cercai se ve ne fosse della varietà insolubile.

Mentre si eseguivano questi tentativi per trovare il modo migliore che mi avesse permesso di raggiungere uno scopo e l'altro, il minerale di zolfo venne meno. Ma non me ne preoccupai molto, perchè sperava di poter completare queste ricerche nell'esperienza in grande che si sarebbe eseguita in quella fabbrica tra poco tempo, esperienza che, per cause diverse, non si è poi potuta più eseguire finora.

Da tutto quanto ho detto risulta evidente che anche nel forno Herreshoff si può introdurre la modificazione da me apportata in quello Maletra, di fare entrare cioè la polvere del minerale al 3° ed anche al 4° piano, anzichè al 1°, lasciando i piani soprastanti vuoti e senza pettini per farvi completare anche in questo caso la combustione dello zolfo e depositare quel po' di pulviscolo che può essere trascinato. A tale scopo però avrei dovuto fare allungare la coda dell'imbuto sino ad uno di quei piani, perforando i piani soprastanti, e ciò avrebbe richiesto, tra le altre cose, la perdita di alquanti giorni di tempo, di cui io non poteva disporre; mi sono astenuto quindi di farlo.

Così modificando il forno ne sarebbe risultato però certamente non solo l'economia d'energia prevedibile, ma l'attitudine del forno a far bruciare nella stessa unità di tempo una quantità maggiore di prodotto che con le piriti; attitudine questa che si è manifestata anche lavorando nelle condizioni trovate e messe in opera. Difatti, impiegando polvere di pirite, in quei forni non si è riuscito mai a muoverne più di tonn. 2,5 a 2,6 al giorno; invece di minerale di zolfo senza alcuna difficoltà se ne consumò ogni giorno tonn. 3. Si capisce come ciò sia avvenuto per due cause diverse: la prima è che il minerale di zolfo ha minore densità della pirite (di circa la metà), quindi a massa uguale, restando in esso più immersi i denti dei pettini, il momento di resistenza che offre al loro movimento è minore. L'altra che con la combustione il peso del nostro minerale fin dal primo piano si riduce di tutto il peso dello zolfo che contiene, mentre nelle piriti anche alla loro uscita dal piano è diminuito di questo peso meno l'ossigeno fissatosi sul ferro.

Modificando gli attuali forni Herreshoff nel modo che ho indicato, ne avverrebbe quindi che si potrebbe ottenere la stessa produzione d'anidride solforosa, impiegando forse appena la metà dei forni che sono necessari ora per la pirite. L'osservazione fatta coi forni Maletra nel funzionamento con minerale di zolfo intorno all'aumento della concentrazione dell'anidride solforosa nei gas emananti dal forno ha avuto anche in queste condizioni piena e migliore conferma: salì subito e si mantenne quasi del tutto costantemente a circa 9 per cento.

La perdita di zolfo nella combustione fu ancora minore che

coi forni Malètra, come m'ha mostrato l'analisi delle ceneri esaurite, le quali, coi metodi descritti precedentemente, su cento parti contenevano:

S (libero)	0,073
SO_4	3,60
S (ionico)	0,877
CO_3	48,04
Ca	34,73
Non determinati	12,68
	100,00

e combinando tutto S ionico, SO_4 e CO_3 con Ca, questo riesce tutto impiegato, lasciando soltanto un residuo trascurabile di 0,12, e quindi la composizione delle ceneri risulta:

S (libero)	0,07
CaS	1,97
$CaSO_4$	5,10
$CaCO_3$	80,06
Non determinato	12,80
	100,00

Calcolando la perdita totale in zolfo, seguendo il ragionameoto svolto avanti, si ha ch'essa è stata come solfuro e solfato di 0,70 di S $^0/_0$; e unendovi il 0,07 di zolfo rimasto non bruciato, complessivamente è stata di 0,77 $^0/_0$ di zolfo.

V.

Nuovi forni a governo manuale o meccanico per la combustione del minerale di zolfo.

Alle innovazioni che l'esperienza mi ha suggerito d'introdurre subito nei forni a diversi ripiani, da me usati, ho voluto dare una forma definitiva, pratica e stabile.

Essa doveva permettere una maggiore carica di minerale per ogni forno, assieme al minore consumo possibile di lavoro, manuale o meccanico; e doveva inoltre far evitare l'unico pericolo che è risultato sperimentalmente nell'impiego del minerale di zolfo per la produzione della corrente d'anidride solforosa in genere, a

qualunque applicazione si voglia essa destinare, che cioè per cattiva costruzione o governo dei forni vi si fosse raggiunta una temperatura talmente elevata da determinare notevole decomposizione del carbonato di calcio della ganga in ossido di calcio ed anidride carbonica, e quindi una perdita maggiore di zolfo nelle ceneri allo stato di solfuro e solfato di calcio, di quella da me avuta.

Questi due scopi essenziali si raggiungono completamente, assieme ad altri, con i due tipi di forni seguenti, che io propongo.

Il primo si trova rappresentato dalle figure I e II della tavola nelle due sezioni ortogonali. È un forno a lavoro manuale. Risulta di 5 o 6 piani, di cui il terzo, più alto, destinato ad introdurvi una forte carica di minerale; il suo pavimento ha uno spessore doppio degli altri, perchè racchiude in mezzo una camera a circolazione di aria, le cui due aperture d'entrata e d'uscita sono in comunicazione con l'esterno, come dimostra la fig. 3ª: ciò allo scopo di tenere la temperatura di quel pavimento quanto più bassa è possibile, per impedire del tutto la decomposizione del carbonato della ganga, già detta. A raggiungere bene questo scopo converrà quindi costruirlo in mattoni sottili o meglio la parte superiore di lamiera di ghisa, a forma di bacinella, per impedire la caduta dello zolfo fuso. I due piani soprastanti serviranno per completare la combustione dei vapori di zolfo, che potrebbero sfuggire dal piano terzo, e a farvi depositare la polvere che la corrente può trascinare, e che poi potrà asportarsi direttamente dagli sportelli relativi. I due o tre piani inferiori sono destinati a disporvi i residui provenienti dal terzo piano, allo scopo di far riscaldare la corrente d'aria che vi passa, prima d'arrivare al piano terzo; ed ottenere che quella dei gas emananti dal forno fosse così calda da permettere il regolare funzionamento della torre di Glover. Un tubo di sviluppo permette l'uscita dei gas in alto, ed una saracinesca in basso quella delle ceneri esaurite.

L'altro forno è rappresentato dalla fig. IV ed è a funzionamento meccanico, con un asse centrale a circolazione d'aria all'interno, e girevole per l'ingranaggio che vi si scorge. È a 4 ovvero 5 piani, dei quali i primi due, di costruzione più leggera, restano vuoti per raggiungere i due scopi a cui ho mirato nel forno precedente.

Anche qui si fa arrivare il minerale al terzo piano, per mezzo d'un imbuto, la cui conduttura è esterna, e munita di sportello, per evitare che lo zolfo del minerale, che lo riempie, fondendosi ne ostruisca il passaggio. La caduta è regolata in alto dal movimento meccanico d'un piccolo stantuffo. Quando il minerale in pezzi, della grossezza d'un nocciolo, è arrivato al terzo piano, per il movimento circolare dei due pettini che vi stanno dentro e la disposizione dei loro denti, dalla periferia, man mano che brucia, vien portato verso il centro; da dove, attraverso il foro di comunicazione, passa al quarto piano. Qui, per la disposizione opposta dei denti di quegli altri due pettini, anche essi girevoli, dal centro vien portato alla periferia, da dove per mezzo d'una valvola a funzione automatica, di gravità, vien fuori.

Anche in questo forno il pavimento di ghisa del 3° piano contiene una camera a circolazione d'aria, comunicante alle due estremità con l'esterno per lo scopo detto sopra, come mostra la fig. V ([1]).

VI.

Conclusioni.

Da quanto ho esposto credo si possano ricavare le seguenti conclusioni:

1° Il minerale di zolfo di Sicilia si può convenientemente impiegare per la preparazione dell'acido solforico, sia col metodo delle camere di piombo che con quello di contatto, ed in generale per la produzione dell'anidride solforosa.

Rispetto all'uso analogo delle piriti esso presenta i vantaggi di fornire una corrente di questo gas molto più pura e più concentrata, permettere una grandissima semplificazione degli impianti attuali, forte economia di mano d'opera, maggiore durata degli impianti medesimi, purezza di prodotto, ecc., vantaggi che si potevano ottenere finora soltanto con lo zolfo, a prezzo molto più caro. Rispetto allo zolfo poi offre un più regolare processo di combustione e corrente di gas così calda da permettere ancora il funzio-

([1]) Descriverò tra breve altri forni a lavoro manuale e meccanico, che permettono simultaneamente di estrarre zolfo fuso dal minerale ed utilizzare tutto quello che brucia per la preparazione dell'acido solforico o in altro modo qualunque.

namento della torre di Glover; oltre un residuo di ceneri utilizzabili in molti modi.

2° La perdita di zolfo che si ha nell'impiegarlo è molto limitata ed inferiore di gran lunga a quella delle piriti. È dovuta esclusivamente a decomposizione di un po' del carbonato di calcio contenuto nella ganga, decomposizione che ho trovato modo di evitare coi nuovi modelli di forni che propongo, nei quali il pavimento del piano di combustione è raffreddato da una corrente d'aria; ed è molto più alto del solito, per evitare l'azione di riverbero della fiamma.

3° Per tutti questi vantaggi l'unità di zolfo del minerale di Sicilia si può considerare del valore industriale di una volta e mezzo quella delle piriti.

Tale prezzo sarebbe conveniente per i consumatori di materiale zolfifero, i quali avrebbero ragione ancora sufficiente per preferirlo alle piriti; e sarebbe rimuneratore per i produttori di minerale di Sicilia, non meno che sia stato lo zolfo in questi ultimi anni. Lo diventerebbe poi ancora di più se nella coltivazione e nei trasporti si vorranno introdurre quelle modificazioni, che mi son permesso di consigliare caso per caso, nel corso di questa relazione.

Basterebbe conquistare un quarto del mercato attuale per la preparazione dell'acido solforico, tenuto quasi esclusivamente dalla pirite, vendendo un po' più d'un quarto della produzione annuale di minerale di zolfo, per liberare subito la Sicilia dalla grave crisi che la travaglia e dalle preoccupazioni dell'avvenire, ed avviarla per una strada d'attività industriale, mai tentata finora, che potrà essere sorgente di benessere non solo a quella regione, ma a tutta Italia.

Quod est in votis!

Pavia, Istituto di chimica generale dell'Università, 7 ottobre 1907.

INDICE

INTRODUZIONE . . . . *Pag.* 430

I. — *Cenni storici* . . . . » 432

II. — *Situazione attuale degli zolfi, delle piriti e di altri solfuri nei rapporti con la preparazione dell'acido solforico:*

A. Zolfo della Luisiana e della Sicilia . . . . » 435

B. Pirite di ferro . . . . » 440
Giacimenti . . . . » 441
Prezzo di vendita. . . . . » 446
Impiego per la preparazione dell'acido solforico . . . . » *ivi*
1. Frantumazione . . . . » *ivi*
2. Forni . . . . » 447
3. Purificazione della corrente dei gas ch'emana dai forni » 448
4. Composizione dei gas ch'emanano dai forni . . . . » 450
5. Qualità dell'acido che si ottiene . . . . » 451
6. Perdita di zolfo e rendimento . . . . » *ivi*
7. Ceneri . . . . » 452
8. Durata delle camere e degl'impianti . . . . » 453

C. Altri solfuri metallici:
a) Blenda . . . . » 454
b) Galena. . . . . » *ivi*
c) Minerali misti metallici . . . . » *ivi*

D. Zolfo delle fabbriche di gas illuminante . . . . » *ivi*

III. — *Minerale di zolfo di Sicilia:*

A. Situazione della regione zolfifera . . . . » *ivi*

B. Estrazione del minerale . . . . » 456

C. Tenore del minerale in zolfo. . . . . » 457

D. Preparazione dell'acido solforico per mezzo del minerale di zolfo . . . . » 460
1. Frantumazione . . . . » *ivi*
2. Combustione e forni . . . . » *ivi*
3. Comportamento nei forni del carbonato di calcio contenuto nella ganga . . . . » 461
4. Comportamento del solfato di calcio della ganga . . » 462

5. Grado di concentrazione dell'anidride solforosa e di purezza della corrente . . . . *Pag.* 463
6. Perdita di zolfo e rendimento . . . . » *ivi*
7. Ceneri . . . . » 464
8. Prezzo di vendita . . . . » 465

IV. — *Parte sperimentale :*

A. Minerale di zolfo impiegato e sua composizione . . . . » 468

B. Esperienze al R. Polverificio militare sul Liri con forno Maletra e camere di piombo . . . . » 471

C. Esperienze alla Fabbrica di prodotti azotati ed altre sostanze utili all'agricoltura di Piano d'Orte (Torre dei Passeri) con forno meccanico Herreshoff e metodo di contatto . . . » 480

V. — *Nuovi forni a governo manuale o meccanico per la combustione del minerale di zolfo* . . . . » 483

VI. — *Conclusioni.* . . . . » 485

Direttore responsabile

Prof. **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Italia, via Ripetta, 39

FORNI A COMBUSTIO

Fig. I

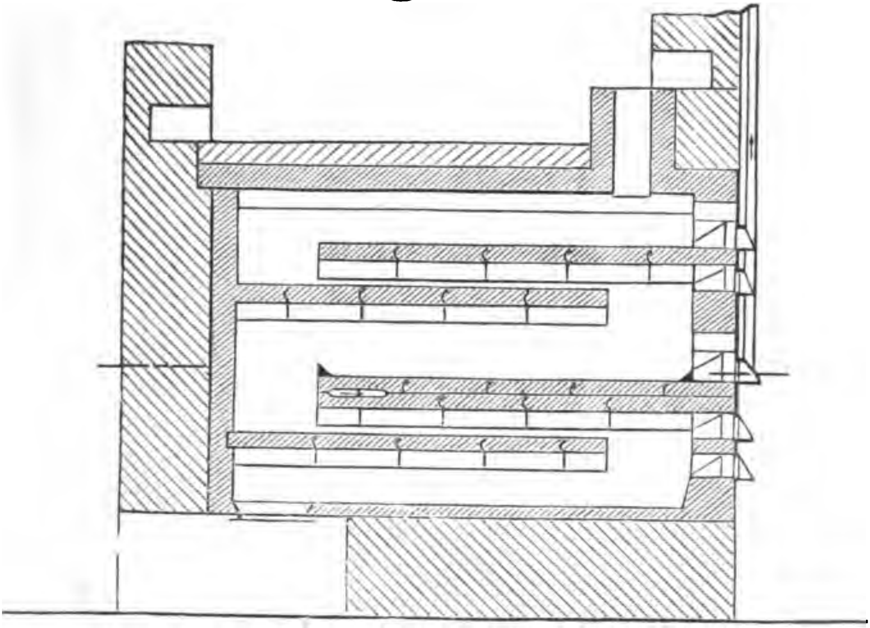
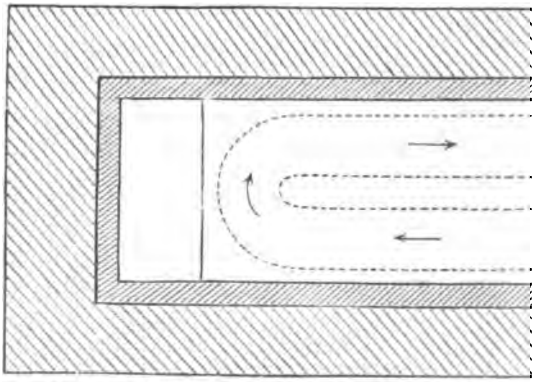


Fig. III



Sulla formazione elettrolitica di composti perossigenati dello stagno.

Nota di A. COPPADORO.

(Giunta il 7 gennaio 1908).

Per mezzo dell'elettrolisi di alcuni sali ossigenati, è possibile in condizioni opportune la formazione di nuovi tipi di sali, per effetto dell'unione di due anioni all'atto della loro scarica. Così dall'elettrolisi di soluzioni concentrate e fredde di solfati alcalini con forte densità di corrente all'anodo si ottengono i persolfati, e dall'elettrolisi di soluzioni di carbonati alcalini, in condizioni analoghe si ottengono i percarbonati (1): i primi $X'_2S_2O_8$ in seguito all'unione di due anioni $X'\bar{S}\bar{O}_4$, i secondi $X'_2C_2O_6$ per l'unione di due anioni $X'\bar{C}\bar{O}_3$.

Considerando gli altri elementi che insieme al carbonio appartengono al IV Gruppo della classificazione di Mendeleieff, sembrò interessante vedere se anche per qualcuno di essi fosse possibile ottenere persali del tipo sopradescritto. Lo stagno dà gli stannati alcalini molto solubili in acqua, e la esistenza di un'anidride perstannica SnO_3 e relativo acido $H_2Sn_2O_7$, ottenuto per azione del perossido di bario sopra una soluzione acquosa satura di cloruro stannoso (2), e quella di un acido $HSnO_4$ e dei perstannati alcalini relativi, ottenuti per azione dell'acqua ossigenata sopra gli stannati (3), farebbe supporre la possibilità della formazione di sali perossigenati anche dello stagno. È necessario però tenere conto della costituzione degli stannati, quale apparisce dalle ricerche di Bellucci e Parravano (4), i quali dimostrano errata la formula:

$$X'_2SnO_3 + 3H_2O,$$

la quale ammette che una molecola di stannato sia unita a tre molecole di acqua di cristallizzazione; queste molecole di acqua

(1) E. I. Constam e A. von Hansen, Zeit. für Elektroch., III, 137, 1896-97 e A. von Hansen, id., pag. 445.

(2) Spring. Chem. C. Blatt., 1, 340, 1879, Bull. Soc. Chim., 51, 180, Dammer, Anorg. Ch. Vol. II, pag. 657.

(3) Tanatar, Berichte, 38, 1184, 1905.

(4) Gazz. Chim. Ital., 35, I, 241, 1905.

devono invece essere ritenute come intima parte della molecola, a cui si deve quindi attribuire la costituzione $[Sn(OH)_6]X'_2$.

Secondo quest'ultima formula gli anioni del sale in soluzione diluita dovrebbero essere $\bar{\bar{Sn}}\,(\overline{OH})_6$, mentre secondo la formula precedentemente ammessa sarebbero $\bar{\bar{Sn}}\overline{O}_3$. In soluzione concentrata, se la molecola fosse X'_2SnO_3 si dovrebbero avere gli ioni $\overset{+}{X}$ e $X\overline{Sn}O_3$, e in seguito all'elettrolisi sarebbe possibile che due anioni riunendosi insieme all'atto della scarica dessero:

$$\overline{X}SnO_3 + X\overline{Sn}O_3 + 2\oplus = X_2Sn_2O_6$$

cioè un sale analogo al percarbonato.

Tenendo conto invece della costituzione $[Sn(HO)_6]X_2$ non è possibile fare previsioni mancando elementi di confronto in proposito.

Elettrolisi degli stannati alcalini.

Gli stannati di sodio e di potassio furono preparati secondo il metodo di Fremy e Mariguac fondendo l'acido metastannico, ottenuto per azione dell'acido nitrico sullo stagno, con eccesso di potassa e soda caustica, e purificati come consigliano Bellucci e Parravano [1].

Esperienza I. — Fu fatta l'elettrolisi di una soluzione di *stannato potassico* contenente 75 gr. di sale in 100 cc. di soluzione, posta in un bicchiere immerso in una miscela frigorifera. Lo spazio esterno anodico era separato dal catodico per mezzo di un diaframma poroso Puckall.

Anolito = 80 cc. Catolito = 50 cc.

L'anodo era un filo di platino lungo cm. 11,5 e del diametro di mm. 0,5, cioè della superficie di 1,72 cm².

Il catodo era costituito da una lamina di platino della superficie di 12 cm².

I = 0,6 Amp. D_A = 35 Amp. p. dm².

Temperatura fra — 8° e — 9°.

Dopo un quarto d'ora dal passaggio della corrente l'intensità andò diminuendo in causa di una sostanza solida che si depose sull'anodo, finchè la corrente cessò quasi del tutto.

(1) Loco citato, pag. 351.

Nell'anolito non si riscontrò la presenza di nessuna sostanza ossidante: infatti 10 cc. di esso, acidificati con acido solforico diluito non decolorarono nemmeno una goccia di permanganato $^1/_{10}$ nor. (reazione dell'acqua ossigenata e dei perossidi), nè ossidarono affatto una soluzione $^1/_{10}$ nor. di solfato ferroso ammonico.

A questa esperienza preliminare ne seguirono alcune condotte in modo più completo, le quali furono eseguite tenendo l'elettrolito in un cilindro di vetro chiuso con un tappo di gomma, in modo da raccogliere separatamente i gas svolti ai due elettrodi, separati dal diaframma poroso; nel circuito era inserito anche un voltametro a gas tonante, il quale veniva raccolto contemporaneamente ai gas della cella elettrolitica e permetteva di calcolare l'ossigeno teorico.

Esperienza II. — Soluzione precedente.

Anolito = cc. 45. Catolito = cc. 70.

Anodo, superficie = 1,72 cm².

Catodo, superficie = 12 cm².

Temperatura del miscuglio frigorifero = — 20°.

TABELLA I.

Tempo in minuti	Durata prelevamento gas	I Ampèr.	Gas tonante cc.	O cc.	O calcolato
0	7	0,75	66,9	22,2	22,3
7		—			
20	10	0,45	28,65	9,6	9,55
30		0,10			

La densità di corrente all'anodo varia fra 43 e 6 Amp. per dm²., in causa della diminuzione di intensità prodotta dal deposito che si osserva sull'anodo. La concordanza perfetta fra l'ossigeno trovato e quello calcolato mostra che non è avvenuta nessuna ossidazione nel liquido anodico. Ciò è confermato anche dalla

Esperienza III. — Anodo: filo di platino della superficie di 1,57 cm².

Catodo; lamina di platino della superficie di 2 cm².

La soluzione fu ottenuta sciogliendo gr. 70 di stannato potassico in 80 cc. di acqua.

Anolito = 58 cc. Catolito = 8 cc.

Durante l'elettrolisi l'intensità andava ogni qual tratto diminuendo in seguito al deposito sull'anodo: dopo aver levato questo deposito l'elettrolisi continuava.

D_A variò fra 100 Amp. e 33 Amp. per dm^2. La temperatura del bagno esterno variò fra -17^0 e -4^0.

TABELLA II.

Tempo in minuti	Durata prelevam. gas	I Amp.	Gas tonante cc.	O cc.	O calcolato
0		1,5			
2	5	0,5	45,0	15,0	15,0
7					
37		1,3			
38	5	1,0	64,4	21,4	21,5
43					
54	5	1,05	55,5	18,6	18,5
59		0,9			
75		1,0			
76	5	0,95	49,2	16,5	16,4
81		0,90			

L'ossigeno che si svolge è uguale al teorico. Nell'anolito non si nota la presenza di sostanze ossidanti, nè col permanganato, nè col solfato ferroso.

La sostanza bianca che si depone intorno all'anodo, e che fa diminuire l'intensità della corrente è acido stannico H_4SnO_4. Difatti tale sostanza lavata con acqua, con alcool e lasciata seccare su piastra porosa all'aria, diede all'analisi i seguenti risultati:

trovato SnO_2 = 80,81 Perdita per calcinazione = 18,68
calcol. per H_4SnO_4 » = 80,65 H_2O = 19,35

L'ossido di stagno fu determinato trattando la sostanza con acido solforico concentrato, e riscaldando fino a evaporazione completa di questo, indi calcinando: nel caso della presenza di alcali si avrebbe un miscuglio di $SnO_2 + K_2SO_4$; trattando con acqua e filtrando, sul filtro rimane l'SnO_2.

Si può quindi concludere che elettroliticamente il perstannato in queste condizioni non si è formato. Ciò si può spiegare sia ammettendo che gli anioni $K\bar{\bar{Sn}}O_3$ non si sieno fra loro uniti a due a due, o che gli anioni esistenti non abbiano questa costituzione: e ciò potrebbe confermare l'esistenza degli anioni $\bar{\bar{Sn}}(\bar{O}\bar{H})_6$, o $Sn(\bar{O}H)_6X'$ in soluzione concentrata, ammessi da Bellucci e Parravano.

È noto dalle ricerche di Skirrow ([1]) come le ossidazioni elettrolitiche vengano facilitate dalla presenza di ioni fluoro. La causa di ciò, secondo questo autore, sta nel fatto che il fluoro, che si mette in libertà all'anodo in seguito all'elettrolisi, avendo un potenziale di scarica superiore a quello dell'ione ossidrile decompone l'acqua mettendo in libertà ossigeno, il quale, trovandosi a un potenziale più elevato di quello che abbia normalmente, avrà un potere ossidante più forte, essendo l'azione ossidante dell'ossigeno dipendente dal potenziale al quale esso si scarica. L'ossidazione sarebbe cioè un'azione secondaria dipendente dalla scarica degli ioni fluoro.

E. Müller ([2]) invece non ritiene questo fatto dipendente da un'azione specifica dell'ione fluoro, cioè è del parere che l'ione fluoro non partecipi all'ossidazione, ma semplicemente innalzi il limite concesso al potenziale anodico per lo sviluppo dell'ossigeno, o in altre parole innalzi la sopratensione anodica all'elettrodo; la quale di per sè stessa agisce aumentando l'ossidazione ([3]). Ciò che in ogni modo è provato è che la presenza di ioni fluoro favorisce le ossidazioni elettrolitiche, come anche recentemente M. G. Levi ha mostrato ([4]).

Per vedere se l'aggiunta di ioni fluoro avesse una influenza

([1]) Zeit. für anorg. Ch., 33, 25, 1904.
([2]) Zeit. für Elektroch., 10, pag. 755 e pag. 781, 1904.
([3]) Zeit. für Elektroch., 10, 4 ?, 1904.
([4]) Chem. Zeit., 30, 458, 1906, 1° sem. Gazz. chim. ital., 37, I, 363, 1907.

sulla ossidazione elettrolitica degli stannati, feci alcune esperienze elettrolizzando soluzioni di stannati alcalini con aggiunta di fluoruri alcalini. Tali esperienze furono eseguite nello stesso apparecchio, che servì per le precedenti, paraffinandolo internamente.

Esperienza IV. — A una soluzione ottenuta sciogliendo 20 gr. di *stannato sodico* in 60 cc. di acqua furono aggiunti gr. 0,5 di *fluoruro sodico.*

Superficie anodica = 0,7 cm².

I = 1 Amp. D_A = 140 Amp. per dm².

Temperatura bagno esterno da — 5° a — 2°.

TABELLA III.

Tempo in minuti	Durata prelevam. gas	Gas tonante cc.	O cc.	O calcolato	Differenza	Rend. corr.
0 / 6	6	70,4	22,2	23,5	1,3	5,44
19 / 24	5	59,2	18 3	19,7	1 4	7,00
36 / 41	5	59,0	18,5	19,7	1,2	6,09
44	—	—	—	—	—	—

L'intensità della corrente rimase sempre costante, perchè sull'anodo non andò depositandosi l'acido stannico, che si depositava senza la presenza del fluoruro. Ha luogo una ossidazione, rispetto alla quale il rendimento medio di corrente dall'analisi dei gas è del 6,2 %.

L'anolito anche dopo l'elettrolisi era rimasto limpido. L'analisi eseguita acidificando con H_2SO_4 diluito e titolando con $KMnO_4$ $^1/_{10}$ nor. diede:

10 cc. = 3,9 cc. $KMnO_4$ $^1/_{10}$ nor.

Essendo il volume dell'anolito = 50 cc., si ha che:

Oatt. totale = g. 0,0156

AH = 0,733 Oatt. teorico = gr. 0,2287, quindi:

Rend. corr. = 6,8 %

che corrisponde a quello dedotto dall'analisi dei gas. Quindi in seguito all'ossidazione si è formata una sostanza ossidante del tipo acqua ossigenata.

Sarebbe stato interessante ripetere l'esperienza aumentando la quantità di fluoruro alcalino, ma in soluzione di stannato sodico esso è poco solubile, sì che la soluzione precedente era quasi satura.

Esperienza V. — 30 gr. stannato sodico furono sciolti in 70 cc. di acqua: alla soluzione fu aggiunto 1 gr. NaF, il quale non si sciolse tutto. Fu quindi sottoposta all'elettrolisi la soluzione filtrata la quale era satura rispetto al fluoruro.

Temperatura bagno esterno fra — 10° e — 4°.

D_A variò fra 200 e 30 Amp. per dm^2.

TABELLA IV.

Tempo in minuti	Durata prelev. gas	I Amp.	Gas tonante cc.	O cc.	O calcol.	Diff.	Rend. corr.
2	5	1,5	91,5	27,3	30,5	3,2	10,47
7							
15	5	1,5	89,7	27,8	29,9	2,1	7,02
20							
25		0,35					
sospeso							
25		1,5					
28	5		92,0	27,4	30,6	3,2	10,45
33							
44		1,5	46,3	13,3	15,4	2,1	13,62
47		0,5					
49		0,2					
56		0,1					

L'intensità andava diminuendo per incrostazione sull'anodo: tolta tale incrostazione (probabilmente anche qui dovuta all'H_4SnO_4) l'elettrolisi procedeva di nuovo.

Anche in questo caso si ha una discreta ossidazione: l'anolito in fine, titolato con $KMnO_4$, conteneva gr. 0,0192 di ossigeno attivo.

Lo stesso si osserva collo stannato potassico, a cui sia aggiunto fluoruro potassico, il quale non può sciogliersi in quantità maggiore di quella adoperata.

Esperienza VI. — 20 gr. di *stannato potassico* sciolti in 60 cc. d'acqua + gr. 0.5 KF.

I = 1 Amp. D_A = 140 Amp. per dm².

Temperatura bagno esterno fra — 16° e — 6°.

L'anodo rimase libero da incrostazioni.

TABELLA V.

Tempo in minuti	Durata prelevam. gas	Gas tonante cc.	O cc.	O calcolato	Diff.	Rend. corr.
21 / 26	5	65,4	20,7	21,8	1,1	5,05
35 / 40	5	69,9	22 1	23,3	1,2	5,10
52 / 56	4	55,8	17,7	18,6	0.9	4,84
64 / 70	6	85,1	27,1	28,4	1,3	4,57
78 / 83	5	68,1	22,0	22,7	0,7	3,06
86 / 90	4	54,7	17,6	18,25	0,65	3,57

Anolito = 50 cc. = 29,4 cc. $KMnO_4$ 1/10 nor = Oatt. gr. 0,0235

AH = 1,5 Oatt. teor = gr. 0,4466

Rend. corr. = 5,20 %,

il quale concorda sufficientemente con quello dato dall'analisi dei gas.

Durante queste elettrolisi non si nota mai svolgimento di ozono, il quale si produce ogni qualvolta il fluoro agisce sul-

l'acqua ([1]), o quando si fa l'elettrolisi di fluoruri alcalini in soluzioni alcaline ([2]).

Come si può spiegare la formazione di questa sostanza ossidante? Potrebbe venire il dubbio che essa dipendesse dall'azione degli ioni fluoro sull'alcali libero esistente in grande quantità, per idrolisi, nelle soluzioni degli stannati.

Ma ipofluoriti e fluorati (che non sono neppure conosciuti) non furono ottenuti nemmeno per elettrolisi di soluzioni di alcali caustici in presenza di fluoruri ([3]), e poi essi non sarebbero composti appartenenti al tipo acqua ossigenata, come la sostanza ossidante, che rimane in soluzione. Rimarrebbe l'ipotesi della formazione di perossido alcalino e corrispondente acqua ossigenata; ma anch'essa è da escludersi e per le già citate ricerche di Pauli, e in seguito alle esperienze seguenti, nelle quali fu fatta l'elettrolisi di idrato sodico in presenza di fluoruro. Si osserva soltanto un forte sviluppo di ozono.

Esperienza VII. — NaOH 16 nor. satura di NaF.

(Il NaF è poco solubile in soluzione fortemente alcalina).

$I = 1{,}5$ Amp. $D_A = 200$ Amp. p. dm^2.

Temperatura bagno esterno da -15^0 a -9^0.

TABELLA VI.

Tempo in minuti	Durata prelevam. gas	Gas tonante cc.	H cc.	O cc	O calc. $= {}^1/_2$ H	Diff.
5 / 10	5	92,2	61,5	30,7	30,7	0
20 / 25	5	91,6	61,0	30,4	30,5	0,1
31 / 36 $^1/_2$	5 $^1/_2$	99,5	66,3	33,0	33,1	0,1

([1]) Moissan, C. R., 128, 1543, 1899.

([2]) Pauli, Zeit. für Elektroch., III, 478, 1896-97. — E. B. R. Prideaux, Zeit. für Elektroch., III, 691, 1906.

([3]) Pauli, loc. cit.

Esperienza VIII. — NaOH 5 nor. satura di NaF.

(In questa soluzione il fluoruro sodico è in quantità maggiore che nella precedente).

$I = 1,5$ Amp. $D_A = 200$ Amp. per dm^2.

Temperatura del bagno esterno da — 15° a — 10°.

TABELLA VII.

Tempo in minuti	Durata raccolta gas	Gas tonante cc.	H cc.	O cc.	O calc. $= 1/2$ H	Diff.
1 6	5	92,0	61,5	28,7	30,7	2,0
23 28 $1/2$	5 $1/4$	93,6	62,5	30,8	31,2	0,4
34 38	4	71,3	57,6	23,2	23,8	0,6
65	—	—	—	—	—	—

La differenza dipende quasi unicamente dalla formazione di ozono, che si riscontra in quantità notevoli: se si titola l'anolito dopo l'elettrolisi si trova che:

Anolito = 60 cc. = 1,2 cc. $KMnO_4$ $1/10$ nor. = gr. 0,00096 Oatt. mentre Oatt. teorico per 1,7 AH = gr. 0,5096, cioè un rendimento di corrente di nemmeno il 0,2 %, trascurabile in confronto di quello che si ha cogli stannati.

Il prodotto contenente l'ossigeno attivo e che rimane nella soluzione anodica in seguito all'elettrolisi degli stannati è quindi unicamente un prodotto derivato dagli stannati stessi. Esso è certamente un perstannato: o del tipo $X'SnO_4 . 2H_2O$, come quelli preparati da Tanatar [1] per azione dell'acqua ossigenata sugli stannati, o di tipo analogo.

Una supposizione che si potrebbe fare sarebbe quella che avesse luogo la formazione di un fluossiperstannato analogo ai fluossipertitanati studiati da Piccini [2], e che si fanno derivare dal pe-

(1) Berichte, 38, 1184, 1905.

(2) Gazz. chim. ital., XIV, 38. C. R., 97, 1064, Atti R. Acc. Lincei, 1885.

rossido di titanio TiO_3 in cui una parte dell'ossigeno sia sostituito dal fluoro:

$$mTiO_2F_2 . nXF ;$$

si potrebbe ammettere cioè la formazione di un fluossiperstannato $mSnO_2F_2 . nXF$, derivato dal perossido di stagno SnO_3, che è conosciuto.

In casi analoghi, come, per es., nella formazione dei periodati [1] e dei persolfati [2] la presenza dei fluoruri, cioè degli ioni fluoro, aumenta l'ossidazione non perchè essi entrino in reazione, ma semplicemente perchè aumentano la sopratensione all'anodo.

Per chiarire la loro azione nel caso nostro si rendeva necessaria la misura del potenziale anodico durante l'elettrolisi degli stannati, prima e dopo l'aggiunta del fluoruro alcalino. La misura venne fatta col solito metodo: durante il passaggio della corrente si determina, per mezzo della disposizione di Poggendorf, servendosi dell'elettrometro capillare, la differenza di potenziale esistente fra l'anodo di platino e un elettrodo costante; come tale fu adoperato l'elettrodo normale a calomelano.

L'elettrolito consisteva in una soluzione di stannato potassico al 40 % (di $K_2SnO_3 . 3H_2O$). L'anolito, che era separato dal catolito per mezzo di un diaframma Puckall, misurava il volume di 120 cc.: esso veniva mantenuto in continua agitazione. L'anodo era costituito da una lamina di platino liscio della superficie di 18 cm^2. L'intensità della corrente era di 0,2 Ampères. La differenza di potenziale da misurare era:

$$\pi = \underset{+}{\text{Anodo}} - K_2SnO_3\ 40\ \% - \text{KCl nor.} - \text{HgCl in KCl nor.} - \underset{-}{\text{Hg}}$$

e in questa coppia la corrente andava dall'anodo verso il mercurio. Tutte le parti in vetro furono paraffinate. Di tempo in tempo veniva misurata la differenza di potenziale π finchè essa raggiunse un valore costante; dopo 30 minuti, al liquido anodico furono aggiunti 5 cc. di una soluzione di KF contenente gr. 0,48 di fluoruro e le misure di differenza di potenziale furono continuate per un'altra mezz'ora. I risultati sono esposti nella seguente tabella:

(1) Zeit. für Elektroch., 10, 753, 1904.
(2) Zeit. für Elektroch., 10, 776, 1904.

TABELLA VIII.

K_2SnO_3 40 % $I = 0,2$ Amp. $D_A = 1,11$ Amp. per dm^2.

Tempo in minuti	Temperatura	π = potenziale anodico rispetto all'elettrodo normale	
2	1^0	1,589	
6	$0^0,5$	1,628	
11	$-0^0,2$	1,644	
20	-1^0	1,657	
25	-1^0	1,663	
29	-1^0	1,665	
30	-1^0	—	aggiunti gr. 0,48 KF — diff. = 0,006 Volta
31	-1^0	1,671	
34	-1^0	1,675	
38	-1^0	1,675	
41	-1^0	1,679	
50	$-0^0,2$	1,678	
60	0^0	1,675	

Da questi dati si vede come la differenza di potenziale fra l'anodo e l'elettrodo a calomelano non venga sensibilmente a variare per effetto dell'aggiunta di ioni fluoro. Poichè il valore della differenza di potenziale dell'elettrodo normale è costante (— 0,56 V.), così le variazioni subite da π non possono dipendere che dalle variazioni del potenziale anodico; quindi quest'ultimo non subisce per aggiunta del fluoruro nessun aumento sensibile.

Ben diverso sarebbe l'andamento se alla soluzione di stannato si sostituisse la soluzione di un solfato. Benchè su questi sali ci sieno già alcune esperienze di Müller ([1]), pure dato che egli aveva operato sopra soluzioni di bisolfato, aggiungendo HF libero, usando

([1]) Zeit. für Elektroch., 10, 780, 1904.

piccolissime densità di corrente, e a temperatura normale, credetti opportuno, per avere migliore argomento di confronto, ripetere, nelle stesse condizioni dello stannato, l'esperienza con una soluzione di solfato potassico all'8 %. Dopo 20 minuti furono aggiunti 5 cc. di soluzione di KF, contenenti gr. 0,48 di sale, e il potenziale anodico subì un aumento di quasi 0,3 Volta; dopo 30' furono aggiunti altri 2 cc. di KF pari a gr 0,192 per osservare l'influenza della quantità di fluoruro, e l'aumento fu quasi insensibile. Ciò è mostrato dalla seguente tabella:

TABELLA IX.

K_2SO_4 8 % $I = 0,2$ Amp. $D_A = 1,11$ Amp. per dm^2. $t = 6^0$

Tempo in minuti	π = potenziale anodico rispetto all'elettrodo normale		
3	1,968		
9	1,991		
14	1,995		
20	1,997		
20	—	aggiunti 5 cc. KF = gr. 0,48	diff. = 0,289 Volta
22	2,286		
25	2,286		
29	2,290		
30	—	aggiunti altri 2 cc. KF = gr. 0,192	diff. = 0,011 V.
32	2,301		
36	2,309		
45	2,309		

Esprimendo graficamente i risultati di queste due esperienze, portiamo sull'asse delle ascisse i tempi in minuti, e su quello delle ordinate i valori di π; noi osserviamo che nel caso dell'elettrolisi del solfato potassico l'aggiunta di ioni fluoro fa innalzare forte-

mente la curva, mentre nel caso dello stannato l'andamento di essa procede regolarmente. Ciò è mostrato dalla figura 1.

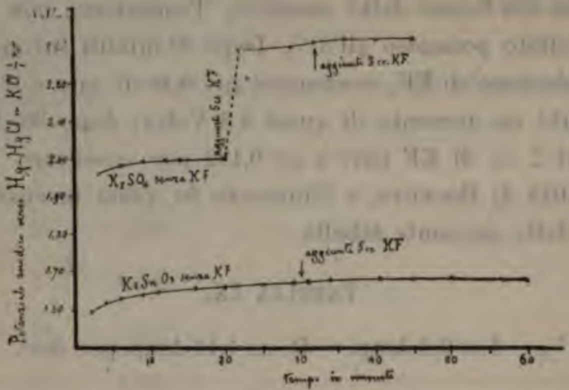


Fig. 1.

È dunque escluso che l'azione del fluoruro, nel permettere la formazione del composto perossigenato dello stagno, dipenda dal fatto che gli ioni fluoro innalzino il potenziale anodico.

La misura di questo dovette esser fatta a densità di corrente molto piccola (circa 1 Amp. per dm^2.). Analizzando il liquido anodico dopo la elettrolisi, anche in questo caso si riscontrò la presenza della sostanza ossidante: infatti 10 cc. acidificati con H_2SO_4 dil. decolorarono 1,2 cc. di $KMnO_4$ $^1/_{20}$ nor.

Il composto perossigenato si forma quindi anche a basse densità di corrente. Per studiare minutamente questo fatto stimai opportuno eseguire alcune esperienze appunto usando basse densità di corrente. In queste condizioni il passaggio dell'elettricità non viene impedito, nelle soluzioni non contenenti fluoruri, dalla incrostazione dell'acido stannico sull'anodo: lo mostra l'esperienza che servì alla misura del potenziale anodico. Ciò del resto è ovvio se si pensa che in queste condizioni il trasporto dell'elettricità verrà fatto solamente dagli ioni $\overset{+}{K}$ e $\overline{OH}$, derivanti dall'idrato potassico che si forma in seguito all'idrolisi dello stannato.

Seguendo queste considerazioni eseguii un'esperienza nella quale contemporaneamente veniva fatta l'elettrolisi di una soluzione di stannato contenente fluoruro e di una non contenente fluoruro.

Due celle elettrolitiche formate da un bicchiere, contenente un diaframma di asbesto Bernfeld, erano poste nello stesso bagno

frigorifero; nella prima l'anolito era 80 cc. di una soluzione di K_2SnO_3 al 53 %, nella seconda 80 cc. della stessa soluzione contenente in più 1 gr. di KF. L'anodo in ambedue i casi era formato da una lamina di platino della superficie di 18 cm.^{2} (4 × 4,5 cm.). Il catolito in ambedue era costituito da 75 cc. di una soluzione di KOH al 10 %. Le due celle erano poste in serie. Fu fatta passare la corrente di 1 Amp. Ogni ora venivano, in ambedue le celle, prelevati 2 cc. del liquido anodico, e questi previa acidificazione con H_2SO_4 dil. venivano titolati con $KMnO_4$ $^1/_{20}$ nor., e il risultato espresso in ossigeno attivo. Se la titolazione invece che con permanganato veniva fatta con solfato ferroso si ottenevano i medesimi risultati: l'acido solforico infatti metteva in libertà acqua ossigenata, riconoscibile dalle sue reazioni caratteristiche. L'elettrolito prima dell'elettrolisi non aveva nessuna azione sul permanganato.

Dopo la prima ora si osservò subito che la formazione del composto perossigenato aveva luogo non solo in presenza di fluoruro, ma anche nella soluzione priva di esso; benchè con minore rendimento. Nelle ore successive il tenore in ossigeno attivo nelle due soluzioni andava avvicinandosi e tendendo verso un limite, eguale per entrambe, e che fu in breve raggiunto. Allora nell'intento di osservare se l'aggiunta di nuovo fluoruro all'anodo, sia nella soluzione che già ne conteneva, sia in quella che ne era priva, aumentasse la quantità di composto perossigenato, fu aggiunto, dopo la 5ª ora, in ambedue le celle nel compartimento anodico 1 gr. KF. Tale aggiunta non ebbe alcuna azione nella II, e nella I fece sì che il limite di concentrazione in ossigeno attivo, al quale la II era già arrivata e a cui anche la I tendeva, fosse tosto anche in questa in breve raggiunto.

La tabella X mostra l'andamento della elettrolisi.

Tabella X.

I Cella . Anolito = K_2SnO_3 53 %.
II Cella . Anolito = K_2SnO_3 53 % + KF 1,25 %.
I = 1 Amp. D_A = 5,45 Amp. per dm^2.

TEMPO	Ampères ore totali	Aumento calcolato dell'ossig. attivo in grammi	I				II			
			Temperatura	O att. trovato in grammi	Aumento trovato dell'O att. in gr.	Rend. corr. %	Temperatura	O att trovato in grammi	Aumento trovato dell'O att. in gr.	Rend. corr. %
1^h	1	0,2984	— 6° a — 8°	0,0400	0,0400	13,4	— 6° a — 9°	0,0616	0,0616	20,6
2^h 2'	2,03	0,3073	— 6° a — 8°	0,0750	0,0350	11,3	— 7° a — 8°	0,0902	0,0286	9,3
3^h 2'	3,03	0,2984	— 6° a — 7°	0,0868	0,0118	4,0	— 6° a — 7°	0'0991	0,0089	3,0
4^h 2'	4,03	0,2984	— 7° a — 9°	0,0976	0,0108	3,6	— 7° a — 9°	0,1049	0,0058	2,3
5^h 2'	5,03	0,2984	— 5° a — 7°	0,0997	0,0021	0,7	— 5° a — 7°	0,1056	0,0007	0,2
fu aggiunto in ambedue gli anoliti 1 gr. KF										
5^h 32'	5,53	0,1492	— 5°	0,1039	0,0042	2,8	— 5°	0,1056	0,0000	0,0

Da questa esperienza si osserva dunque come la formazione del composto perossigenato abbia luogo a bassa densità di corrente anche senza l'aggiunta di fluoruro; che la presenza di questo non ha che un'azione acceleratrice nel primo tempo, mentre poi la quantità di persale tende in ambedue i casi verso un limite uguale. L'aggiunta di ulteriore fluoruro in tutte due le celle fa sì che nella prima si raggiunga più rapidamente questo limite, mentre nella seconda non ha alcuna azione.

Se vogliamo calcolare i rendimenti totali di corrente in ambedue i casi abbiamo risultati sensibilmente eguali.

TABELLA XI.

Amp-ore	O att. calcolato in grammi	I		II	
		O att. trovato in grammi	Rend. corr. %	O att. trovato in grammi	Rend. corr. %
5,53	1,6501	0,1039	6,2	0,1056	6,4

Le curve seguenti mostrano graficamente l'andamento dell'esperienza. Le I e III si riferiscono alla I cella, le II e IV alla

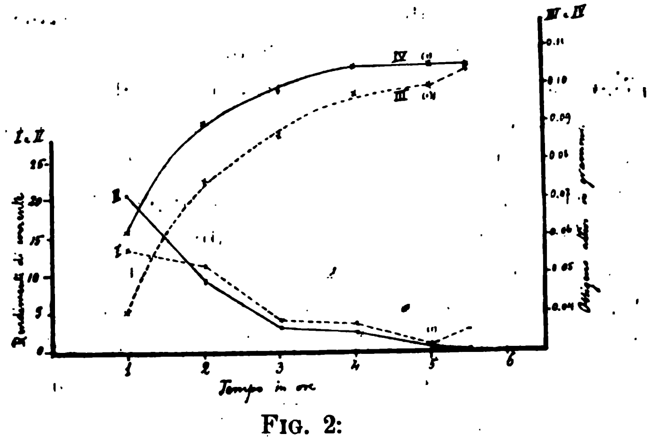


FIG. 2:

II cella. Le I e II sono le curve delle variazioni dei rendimenti di corrente col tempo, le III e IV invece si riferiscono alla quantità di ossigeno attivo totale; queste tendono ad incontrarsi. Il richiamo ([1]) indica che alla 5ª ora fu in entrambe le celle aggiunto nuovo KF. (Fig. 2).

È evidente che nella formazione elettrolitica del persale si giunge ad uno stato di equilibrio, in cui tanta è la quantità di esso che si forma, quanta quella che si decompone. Tale equilibrio si ha ad una concentrazione molto piccola; nel caso sovraesposto esso ha luogo quando in 100 cc. di soluzione si abbiano soltanto 0,15 gr. circa di ossigeno attivo. In queste condizioni la separazione del composto perossigenato per la sua completa identificazione certamente non è facile.

Venendo a considerare l'azione del fluoruro, abbiamo osservato come la presenza di questa sostanza abbia un'azione acceleratrice nel principio dell'elettrolisi, azione che poi cessa completamente; e che l'aggiunta di nuovo fluoruro non fa aumentare in modo sensibile la quantità di persale nella soluzione col procedere dell'elettrolisi: tranne nel caso in cui esso venga aggiunto ad una soluzione che non ne contiene, e che non ha ancora raggiunto il limite di concentrazione in composto perossigenato. Abbiamo visto come non si possa invocare a spiegazione di ciò il fatto che gli ioni fluoro provochino un aumento del potenziale anodico; rimane allora l'ipotesi che il fluoruro entri in combinazione.

Tale ipotesi può esprimersi in due modi: che abbia luogo la formazione stabile di un composto perossigenato nella cui molecola entri il fluoro, ovvero che gli ioni fluoro entrino in una combinazione intermedia, labile, attraverso la quale sia favorita la ossidazione dello stannato: che essi abbiano, cioè, un'azione catalitica. Alla prima spiegazione sembra contrasti però il fatto che, contrariamente a quanto si supporrebbe nel caso che si formasse una combinazione stabile fluoperossigenata, aumentando la quantità di fluoruro non aumenta la quantità totale di persale. Perciò sembra più probabile ammettere un'azione catalitica degli ioni fluoro, a meno che la contraddizione che sembra escludere il primo modo di vedere non dipenda da ciò che il limite di concentrazione relativo al perstannato sia eguale a quello per il fluoperstannato.

Una grande importanza nella formazione elettrolitica dei perstannati ha la temperatura. Quando essa superi di poco i 0°, la formazione del persale cessa. La seguente esperienza lo mostra. Essa venne eseguita in una cella elettrolitica analoga a quella precedentemente usata, con diaframma di asbesto.

TABELLA XII.

Anolito = 81 cc. K_2SnO_3 46,3 % KF 0,23 %.
Catolito = 70 cc. KOH 6 %.
Anodo = lamina di platino di cm. 9 × 6 = 54 cm^2.
I = 1 Amp. D_A = 1,85 Amp. per dm^2.

Temperatura	Ampère-ore totali	O att. totale trovato in gr.	Aumento trovato dell'O att. in gr.	Aumeto calcolato dell'O att. in gr.	Rend. corr. %
— 6°	0,28	0,0142	0,0142	0,0835	17,04
— 5°	0,72	0,0277	0,0135	0,1313	10,26
— 3° a + 3°	1,72	0,0361	0,0084	0,2984	2,81
+ 4° a + 6°	2,19	0,0333	— 0,0028	0,1402	—
— 5°	2,66	0,0464	0,0131	0,1402	9,38

L'aumento di temperatura (— 3 *a* + 3) fa sì che il rendimento di corrente subisce una grande diminuzione, e se la temperatura s'innalza ancora di più (+ 4 *a* + 6) il rendimento di corrente è nullo non solo, ma anzi la quantità di ossigeno attivo va diminuendo.

Questa esperienza fu fatta a densità di corrente ancora più bassa che le precedenti; pur tuttavia ha luogo la formazione del persale. Tale fatto mostra come questa ossidazione difficilmente possa spiegarsi come una reazione primaria dipendente dalla unione di due anioni, come avviene nel caso dei percarbonati e dei persolfati; perchè tali sostanze a densità di corrente molto basse o non si formano o si hanno in quantità molto piccola. Si tratterebbe invece di una ossidazione vera e propria; il persale si formerebbe per azione dell'ossigeno nascente, prodotto all'anodo in seguito alla scarica degli ioni $\bar{OH}$ provenienti, come già dissi, dall'idrato potassico presente nella soluzione per effetto dell'idrolisi; si passerebbe così dalla forma di ossidazione corrispondente all'anidride SnO_2 a quella corrispondente all'anidride SnO_3.

Tali perstannati in soluzione non sono molto stabili. Già alla temperatura ordinaria vanno lentamente perdendo l'ossigeno attivo, ossia ritornando alla forma di ossidazione inferiore. Così per esempio

l'anolito ottenuto nell'esperienza della Tabella V, appena terminata l'esperienza aveva il seguente titolo:

5 cc. = 8,0 cc. $KMnO_4$ $^1/_{20}$ nor.

mentre 5 cc. = 0,2 » » »

dopo esser rimasto due mesi alla temperatura ambiente di circa 15°.

Da un'altra esperienza si ha che l'anolito aveva il seguente titolo:

5 cc. = 5,1 cc. $KMnO_4$ $^1/_{20}$ nor. il 1° giorno

5 cc. = 3,25 » » » dopo 7 giorni

5 cc. = 0,5 » » » » 40 »

Concludendo:

La formazione elettrolitica dei perstannati ha luogo nell'elettrolisi degli stannati alcalini a bassa temperatura e a bassa densità di corrente in soluzioni concentrate, in seguito all'ossidazione anodica. La quantità di persale non raggiunge che piccole concentrazioni, perchè si arriva ben presto a un equilibrio fra la quantità che si forma e quella che si decompone.

L'aggiunta di fluoruri alcalini ha per effetto di accelerare la formazione del persale, ma non di spostare le condizioni di equilibrio; cioè la quantità finale di persale non aumenta anche aumentando la concentrazione in fluoruro.

La presenza di ioni fluoro non fa crescere il potenziale anodico durante l'elettrolisi; quindi bisogna ammettere che il fluoro entri in una combinazione: se si tratti di un fluopersale stabile, o di un composto intermedio, attraverso il quale sia favorita la ossidazione dello stannato, non è ancora deciso.

Il fatto che i perstannati prendono origine anche a molto basse densità di corrente mostra come, più che della unione di due anioni stannici, si tratti di una ossidazione secondaria prodotta dall'ossigeno nascente sullo stannato.

La temperatura ha una grande influenza sulla formazione dei perstannati; quanto più essa è elevata, tanto minore è la quantità di persale che si forma.

I perstannati in soluzione alla temperatura ordinaria vanno lentamente decomponendosi ritornando alla forma di ossidazione inferiore.

Istituto di Elettrochimica del R. Istituto Tecnico Superiore, Milano, marzo 1907.

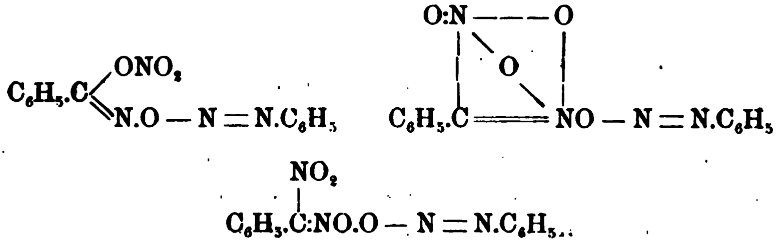
Azione dei sali di diazonio sul fenildinitrometano.

Nota di G. PONZIO.

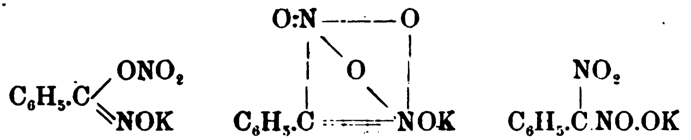
(Giunta il 4 gennaio 1908).

Da parecchio tempo ho ripreso lo studio dei cosidetti *dinitroidrocarburi primari* $R.CHN_2O_4$ e specialmente di quelli solidi che ho ottenuto due anni fa (¹) dalle aldossime aromatiche mediante il tetrossido di azoto. Riferisco ora su un composto giallo $C_{13}H_{10}N_4O_4$ che risulta per azione dell'acetato di fenildiazonio sul sale potassico del fenildinitrometano e su due suoi isomeri di struttura, uno bianco e l'altro rosso, nei quali può facilmente trasformarsi.

Il composto $C_{13}H_{10}N_4O_4$ *giallo*, dato il suo modo di formazione e il suo comportamento verso l'alcool, dev'esser considerato come il sale di fenildiazonio del fenildinitrometano: per esso sono possibili le tre formole di struttura seguenti:



che derivano dalle corrispondenti formole del sale potassico

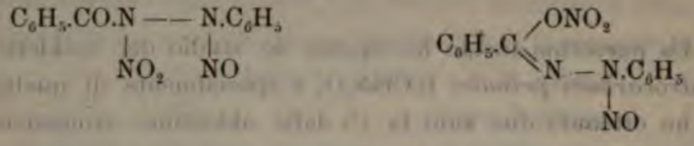


la prima delle quali fu da me dedotta dal comportamento chimico dei sali dei dinitroidrocarburi primari; la seconda è stata recentemente proposta da Hantzsch (²), ma è priva finora di dimostrazione sperimentale; la terza è analoga a quella generalmente adottata pel sale potassico del fenilmononitrometano $C_6H_5.\overset{H}{\overset{|}{C}}:NO.OK$,

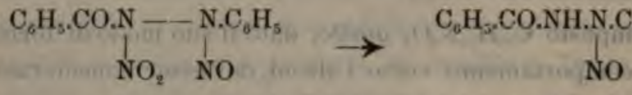
(¹) Gazz. chim. ital., *36*, II, 287 e 588 (1906).
(²) Berichte, *40*, 1533 (1907).

ma è esclusa da detto chimico pel sale giallo del fenildinitrometano ed attribuita invece al leucosale.

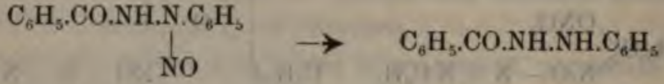
Al composto $C_{13}H_{10}N_4O_4$ *bianco* si possono assegnare le due formole di struttura



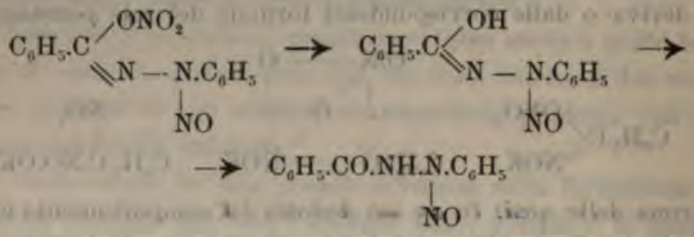
La prima, che è quella di una benzoilfenilnitronitrosoidrazina, spiega bene il modo di comportarsi della sostanza verso l'acqua, la quale, a freddo, sostituisce il gruppo NO_2 con atomo di idrogeno, dando luogo alla formazione di benzoilfenilnitrosoidrazina



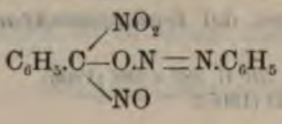
che a sua volta, per azione dell'acqua a caldo, si trasforma in benzoilfenilidrazina, con sostituzione di un atomo di idrogeno al gruppo NO



Adottando invece la seconda formola di struttura si dovrebbe ammettere che la formazione della benzoilfenilnitrosoidrazina fosse preceduta da quella di un composto ossidrilico instabile



Nessuna delle tre formole del sale di fenildiazonio del fenildinitrometano, poc'anzi prese in considerazione, permette di spiegare facilmente la sua isomerizzazione in benzoilfenilnitronitrosoidrazina. Ammettendo invece per detto sale la struttura



la trasposizione molecolare che esso può subire

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NO_2\\ -O.N=N.C_6H_5\\ \diagdown NO\end{matrix} \longrightarrow C_6H_5.CO.\underset{NO_2}{\underset{|}{N}}-\!\!-\!\!-\underset{NO}{\underset{|}{N}}.C_6H_5$$

presenterebbe qualche analogia colla trasformazione, testè osservata da Dimroth e Hartmann ([1]) di un azocomposto in un idrazone e che consiste nel passaggio di un radicale acido dal carbonio alifatico all'azoto

$$\begin{matrix}C_6H_5.CO\diagdown\\ C_6H_5.CO-C.N=N.C_6H_5\\ CH_3.CO\diagup\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_5\,CO\diagdown\\ C_6H_5.CO\diagup\end{matrix}C=N.\underset{COCH_3}{\underset{|}{N}}.C_6H_5$$

Ciò condurrebbe ad ammettere pel sale potassico del fenildinitrometano la formola di costituzione

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NO_2\\ -OK\\ \diagdown NO\end{matrix}$$

finora non proposta da alcuno e che mi riservo di discutere in un'altra Nota, sulla base di esperienze che ho in corso.

Il composto $C_{13}H_{10}N_4O_4$ *rosso* è un vero azoderivato, cioè il fenilazo-fenildinitrometano

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup (NO_2)_2\\ \diagdown N=N.C_6H_5\end{matrix}$$

Ammettendo pel fenildinitrometano due forme

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NO_2\\ \diagdown\!\!\diagdown NO.OH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup (NO_2)_2\\ \diagdown H\end{matrix}$$

la prima labile, e finora non isolata, e la seconda stabile (che è quella ordinaria, fusibile a 79°), si potrebbe attribuire al sale di fenildiazonio la formola di struttura $C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup NO_2\\ \diagdown\!\!\diagdown NO.O-N=N.C_6H_5\end{matrix}$ e spiegare la sua trasformazione spontanea in fenilazo-fenildinitrometano come un passaggio alla forma stabile

([1]) Berichte, *40*, 4460 (1907).

$$C_6H_5.C\begin{cases}NO_2\\NO.O-N=N.C_6H_5\end{cases}\longrightarrow C_6H_5.C\begin{cases}(NO_2)_2\\N=N.C_6H_5\end{cases}$$

Ad ogni modo quest'ultimo è il primo composto finora conosciuto che contenga nella sua molecola i gruppi NO_2 ed $-N=NAr$ legati ad un medesimo atomo di carbonio, poichè, come è noto, i così detti azonitroidrocarburi $R.CH\begin{cases}NO_2\\N=NAr\end{cases}$ di V. Meyer e di altri (¹) furono recentemente riconosciuti da Bamberger (²) come idrazoni di nitroaldeidi $R.C\begin{cases}NO_2\\N-NHAr.\end{cases}$

Mi sono già assicurato che composti analoghi a quelli che ora descriverò si possono ottenere dagli altri dinitroidrocarburi primari ed anche con sali di altri diazoni, ma su questo argomento tornerò in una prossima Nota.

Sale di fenildiazonio del fenildinitrometano

$C_6H_5.C(N_2O_4)(N_2C_6H_5)$

Questo composto si ottiene, con un rendimento teorico, facendo gocciolare in una soluzione di acetato di fenildiazonio, mantenuta sempre a 0° mediante aggiunta di pezzetti di ghiaccio, la quantità equimolecolare di sale potassico del fenildinitrometano in soluzione acquosa al 2 $^0/_0$, agitando continuamente (³). Ogni goccia

(¹) Berichte *8*, 751 (1875), ecc.

(²) Id., *27*, 155 (1894); *31*, 2626 (1898); *33*, 5043 (1900); *34*, 2001 e 2017 (1901).

(³) Il sale potassico di fenildinitrometano si può ottenere rapidamente trattando la benzaldossima (di fresco preparata e distillata nel vuoto) sciolta in etere anidro, con due molecole di tetrossido di azoto, nelle condizioni indicate in un mio precedente lavoro (loc. cit.), lavando la soluzione eterea con poca acqua ed aggiungendo quindi potassa alcoolica fino a reazione alcalina. Il sale greggio così ottenuto contiene un po' di benzoato potassico, la maggior parte del quale si può eliminare mediante successiva cristallizzazione dall'acqua; per avere però il sale potassico del fenildinitrometano perfettamente puro conviene ancora scioglierlo in acqua, acidificare la soluzione, ben raffreddata, con acido solforico diluito, sciogliere in alcool il fenildinitrometano solido separatosi ed aggiungere soluzione alcoolica di idrato potassico fino a reazione leggermente alcalina. Così operando il sale si separa in larghe lamine rosse, le quali, dopo breve tempo, anche in presenza delle acque madri, si trasformano in prismi gialli: il cambiamento di colore è analogo a quello

che cade produce un intorbidamento seguito tosto dalla separazione di una sostanza solida cristallina, di colore giallo oro, la quale raccolta e lavata con acqua, si secca senz'altro nel vuoto.

I. Gr. 0,2294 di sostanza fornirono gr. 0,4564 di anidride carbonica e gr. 0,0775 di acqua.

II. Gr. 0,1580 di sostanza fornirono cc. 27,5 di azoto ($H_0 = 738,60$; $t = 18^0$), ossia gr. 0,031089. Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_{13}H_{10}N_4O_4$
Carbonio	54,47	—	54,54
Idrogeno	3,75	—	3,49
Azoto	—	19,60	19,58

Come risulta dalle analisi, il *sale di fenildiazonio del fenildinitrometano* $C_6H_5.C(N_2O_4)(N_2C_6H_5)$ così preparato, è perfettamente puro. Riscaldato lentamente si fonde verso 70° per decomporsi verso 85° con sviluppo gassoso. È molto solubile a freddo nell'etere, nel benzolo, nel cloroformio, nel solfuro di carbonio e nell'acetone; poco nell'alcool e pochissimo negli eteri di petrolio. È insolubile nell'acqua: riscaldato con questa si fonde svolgendo vapori nitrosi e trasformandosi in una massa bruna dalla quale si può ricavare soltanto acido benzoico. Si scioglie nell'acido solforico concentrato con una magnifica colorazione azzurra intensa, la quale persiste per qualche ora e scompare per aggiunta di acqua.

Non lo si può conservare inalterato più di 24 ore; trascorso questo tempo comincia a cambiar di colore, per diventare in ultimo intensamente rosso. Il fenomeno è dovuto alla sua isomerizzazione in fenilazo-fenildinitrometano $C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup (NO_2)_2 \\ \diagdown N = N.C_6H_5,\end{matrix}$ composto che si forma anche sciogliendolo in alcool, in etere od in ace-

che avevo già osservato pel sale di potassio dell'anisildinitrometano. Rendimento 70 %.

In quanto alla soluzione di acetato di fenildiazonio, questa si può preparare nel modo noto, sciogliendo l'anilina in acido cloridrico diluito, diazotando con nitrito sodico ed aggiungendo poi acetato sodico; nel mio caso però si ottengono migliori risultati preparando prima a parte il cloruro di fenildiazonio solido, secondo il metodo di Hantzsch e Jochem (Berichte *34*, 3838 (1901)) (cloridrato di anilina, acido acetico glaciale e nitrito di isoamile) sciogliendolo in acqua ben fredda, e trattandolo quindi colla quantità calcolata di acetato sodico cristallizzato.

tone; per contro sciolto in benzolo, in cloroformio o in solfuro di carbonio si trasforma in benzoilfenilnitronitrosoidrazina $C_6H_5.CO.N(NO_2).N(NO).C_6H_5$.

Reagisce a caldo coll'alcool etilico dando luogo alla formazione di fenildinitrometano, di azoto, di acetaldeide e di benzolo [1]. Però prima ancora che l'azione dell'alcool si manifesti nel senso ora indicato, una parte del sale di fenildiazonio del fenildinitrometano si trasforma nell'isomero azocomposto, il quale, essendo poco solubile, si separa tosto allo stato solido. L'operazione si fa in un apparecchio a ricadere previamente riempito di anidride carbonica e con un dispositivo atto a raccogliere i gas che si sviluppano nella reazione. Riscaldando lentamente a bagno maria, ha luogo una viva effervescenza dovuta alla sviluppo di azoto (il quale fu riconosciuto all'analisi) e di acetaldeide. Cessata la reazione si separa il fenilazo-fenildinitrometano, si elimina il solvente [2], ed il residuo pastoso bruno si assoggetta alla distillazione col vapore, il quale trasporta, assieme a fenildinitrometano, anche un po' di benzoato di etile [3]. Per isolare questi due composti si neutralizza il distillato con idrato potassico diluitissimo e si estrae con etere. Eliminando il solvente (dopo disseccamento su solfato sodico anidro) si ottiene un liquido di odore gradevole, bollente verso 210°, il quale trattato con potassa alcoolica fornisce benzoato potassico.

Gr. 0,2376 di sostanza fornirono gr. 0,1232 di solfato potassico. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_6H_5.COOK + \frac{1}{2} H_2O$: Potassio 23,07.
Trovato: Potassio 23,38.

La soluzione acquosa giallognola si acidifica con acido solforico diluito e si estrae con etere: questo asporta il fenildinitrometano che, ottenuto dopo eliminazione del solvente e cristallizzato dagli eteri di petrolio, si presenta in aghi bianchi fusibili a 79°. Per l'analisi fu trasformato in sale potassico.

(1) La stessa reazione ha pure luogo a freddo, ma molto lentamente.

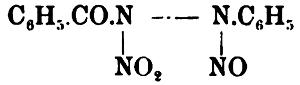
(2) Non mi sono occupato di ricercare il benzolo nel distillato: per farlo avrei dovuto impiegare grandi quantità di sostanza, il che non ritenni conveniente.

(3) La formazione del benzoato di etile è dovuta alla eterificazione di acido benzoico che risulta probabilmente dalla parziale decomposizione del fenildinitrometano, il quale infatti si ritrova soltanto in piccola quantità.

Gr. 0,1741 di sostanza fornirono gr. 0,0689 di solfato potassico.
Cioè su cento parti:

Calc. per $C_7H_5KN_2O_4$: Potassio 17,72; trov.: Potassio 17,73.

Benzoilfenilnitronitrosoidrazina



Si forma per trasposizione molecolare del sale di fenildiazonio del fenildinitrometano sciolto a freddo in benzolo, cloroformio o solfuro di carbonio. Si prepara nel miglior modo operando con benzolo perfettamente anidro ([1]), raccogliendo le laminette bianche splendenti che, dopo qualche minuto, cominciano a separarsi dalla soluzione del sale raffreddata in ghiaccio, lavandole con etere e seccandole rapidamente nel vuoto. Rendimento 60 %.

I. Gr. 0.2167 di sostanza fornirono gr. 0,4309 di anidride carbonica e gr. 0,0760 di acqua.

II. Gr. 0,1574 di sostanza fornirono cc. 26,1 di azoto ($H_0 = 738,69$ t : 11°), ossia gr. 0,030382. Cioè su cento parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{13}H_{10}N_4O_4$
Carbonio	54,23	—	54,54
Idrogeno	3,89	—	3,49
Azoto	—	19,30	19,58

La *benzoilfenilnitronitrosoidrazina* $C_6H_5.CO.N(NO_2)N(NO).C_6H_5$ così ottenuta è, come risulta dalle analisi, perfettamente pura. Si fonde, con decomposizione, a 127°, ed è quasi insolubile a freddo nel benzolo, nell'etere, nel solfuro di carbonio e negli eteri di petrolio; molto solubile invece nell'alcool e nell'acetone.

Con acido solforico concentrato, in presenza di fenolo, dà una colorazione verde smeraldo.

Non la si può conservare inalterata che per breve tempo, dopo di che comincia ad ingiallire sviluppando vapori nitrosi; la decomposizione è ancora più rapida in presenza di benzolo e sopratutto di cloroformio.

([1]) Se il benzolo è umido si svolgono vapori nitrosi ed il rendimento è minore.

Specialmente interessante è il suo modo di comportarsi verso l'acqua, la quale, a freddo, sostituisce il gruppo NO_2 con un atomo di idrogeno, dando luogo alla formazione di benzoilfenilnitrosoidrazina e di acido nitrico [1]

$$\underset{NO_2}{\overset{C_6H_5.CO.N}{|}} — \underset{NO}{\overset{N.C_6H_5}{|}} + HO_2 = \underset{NO}{\overset{C_6H_5.CO.NH.N.C_6H_5}{|}} + HNO_3$$

Trattando infatti la benzoilfenilnitronitrosoidrazina con acqua fredda, la soluzione quasi immediatamente si intorbida, e, mentre si forma acido nitrico (la cui presenza si può riscontrare poi nelle acque madri), si separano dopo breve tempo laminette bianche, fusibili con decomposizione, a 110°, ed identiche colla benzoilfenilnitrosoidrazina $C_6H_5.CO.NH.N(NO).C_6H_5$ già descritta da Voswinkel [2].

I. Gr. 0,1974 di sostanza fornirono gr. 0,4670 di anidride carbonica e gr. 0,0882 di acqua.

II. Gr. 0,1035 di sostanza fornirono cc. 16 di azoto (H_0 = 723,57 t : 11°), ossia gr. 0,011400. Cioè su cento parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{13}H_{11}N_3O_2$
Carbonio	64,52	—	64,73
Idrogeno	4,95	—	4,56
Azoto	—	17,62	17,42

È solubile a freddo in alcool, benzolo, etere, cloroformio; insolubile nell'acqua e negli eteri di petrolio.

Il sale $C_6H_5.CO.NNa.N(NO).C_6H_5$ che essa può formare, si ottiene anche, naturalmente, trattando con idrato sodico la benzoilfenilnitronitrosoidrazina.

Sulle proprietà della benzoilfenilnitrosoidrazina posso ancora aggiungere che per azione dell'acqua bollente, si trasforma, con

(1) Questo comportamento presenta una certa analogia con quello della dinitrosodibenzilidrazina la quale, per azione dei solventi, o per semplice riscaldamento a 30°-40°, si trasforma in nitrosobenzalbenzilidrazone (Curtius e Quedenfelt, Journ. f. Prakt. chem. 58, 379 (1898) e Curtius, id, *62*, 94 (1900)).

$$\underset{NO}{\overset{C_6H_5.CH_2.N}{|}} — \underset{NO}{\overset{N.CH_2.C_6H_5}{|}} \rightarrow \underset{NO}{\overset{C_6H_5.CH_2.N.N{:}CHC_6H_5}{|}}$$

(2) Berichte *34*, 2352 (1901) e *35*, 1943 (1902).

sviluppo di vapori nitrosi, in benzoilfenilidrazina simmetrica $C_6H_5.CO.NH.NH.C_6H_5$. Questa si separa, per raffreddamento, dalla soluzione acquosa e ricristallizzata dall'alcool si presenta in prismi bianchi fusibili a 168°, identici con quelli ottenuti da E. Fischer (1) per azione del cloruro di benzoile sulla fenilidrazina.

I. Gr. 0,1932 di sostanza fornirono gr. 0,5208 di anidride carbonica e gr. 0,1027 di acqua.

II. Gr. 0,1306 di sostanza fornirono cc. 15 di azoto (Ho = 738,20 t = 13°), ossia gr. 0,017206. Cioè su cento parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{13}H_{12}N_2O$
Carbonio	73,51	—	73,58
Idrogeno	5,90	—	5,66
Azoto	—	13,17	13,20

La stessa benzoilfenilidrazina si ottiene pure, naturalmente, scaldando con acqua la benzoilfenilnitronitrosoidrazina, con passaggio pel nitrosoderivato.

La trasformazione della benzoilfenilnitrosoidrazina in benzoilfenilidrazina

$$\underset{\displaystyle NO}{C_6H_5.CO.NH.\overset{}{N}.C_6H_5} \longrightarrow C_6H_5.CO.NH.NH.C_6H_5$$

non era stata osservata da Voswinkel (loc. cit.); essendo essa di grande importanza per il mio lavoro, perchè analoga alla trasformazione, sopra accennata, della benzoilfenilnitronitrosoidrazina in benzoilfenilnitrosoidrazina (con sostituzione di un atomo di idrogeno ad un gruppo NO nel primo caso, e ad un gruppo NO_2 nel secondo) ho creduto opportuno di preparare nuovamente la benzoilfenilnitrosoidrazina col metodo indicato da detto chimico, cioè facendo agire nitrito potassico ed acido cloridrico sulla benzoilfenilidrazina sospesa in alcool. Come si poteva prevedere, anche il composto ottenuto in questo modo, si trasforma, per azione dell'acqua bollente, in benzoilfenilidrazina, precisamente come la benzoilfenilnitrosoidrazina che risulta per azione dell'acqua fredda sulla benzoilfenilnitronitrosoidrazina.

(1) Annalen *190*, 125 (1878).

Fenilazo-fenildinitrometano

$$C_6H_5.C\begin{cases}(NO_2)_2\\ N=N-C_6H_5\end{cases}$$

Si forma lasciando a sè per 8 giorni il sale di fenildiazonio del fenildinitrometano, ovvero sciogliendolo a freddo in alcool, in etere od in acetone. Per ottenerlo nel miglior modo conviene sciogliere il sale in etere *umido*: la soluzione gialla assume quasi subito un color rosso e dopo qualche minuto comincia la separazione di aghi rossi, i quali raccolti e lavati con alcool, si cristallizzano dal cloroformio. Rendimento 95 $^0/_0$.

La trasformazione del sale di diazonio nell'azocomposto è favorita dalla presenza dell'acqua; infatti con etere *anidro* (distillato sul sodio) il rendimento è minore ([1]).

Il *fenilazo-fenildinitrometano* $C_6H_5.C\begin{cases}(NO_2)_2\\ N=NC_6H_5\end{cases}$ si presenta in lunghi aghi rossi appiattiti, fusibili, con decomposizione, a temperatura compresa fra 138° e 147° a seconda del modo di riscaldamento.

I. Gr. 0,2567 di sostanza fornirono gr. 0,5120 di anidride carbonica e gr. 0,0864 di acqua.

II. Gr. 0,1163 di sostanza fornirono cc. 20,5 di azoto (H_0 = 733,62 t = 18°), ossia gr. 0,023301. Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{13}H_{10}N_4O_4$
	I	II	
Carbonio	54,38	—	54,54
Idrogeno	3,74	—	3,49
Azoto	—	19,70	19,58

È insolubile nell'acqua, poco solubile a caldo e pochissimo a freddo nell'alcool; discretamente solubile a caldo e poco a freddo nel cloroformio, nel benzolo e nell'acido acetico glaciale; poco solubile sia a freddo che a caldo nell'etere, nel solfuro di carbonio e negli eteri di petrolio; solubile anche a freddo nell'acetone.

([1]) Il fenilazo-fenildinitrometano si può ottenere perfino dalla soluzione benzolica del sale di fenildiazonio del fenildinitrometano agitandola con acqua, mentre come ho già detto, con benzolo anidro si ottiene la benzoifenilnitronitrosoidrazina.

A differenza dei suoi due isomeri, il fenilazo-fenildinitrometano è stabile, tuttavia per una prolungata ebollizione con acido cloridrico si altera lentamente sviluppando vapori nitrosi e resinificandosi in parte: fra i prodotti di decomposizione si riscontra acido benzoico.

Torino, Istituto chimico della R. Università, dicembre 1907.

Sulla benzilfenilidrazina simmetrica.

Nota di G. PONZIO ed E. VALENTE.

(Giunta il 14 gennaio 1908).

La benzilfenilidrazina simmetrica $C_6H_5.CH_2.NH.NH.C_6H_5$ (β-benzilfenilidrazina) è stata descritta come una sostanza solida, fusibile a 156°, da Schlömann (1) il quale ritenne di averla ottenuta scaldando in tubo chiuso a 160°, per 24 ore, fenilidrazina (una molecola) con cloruro di benzile (due molecole), distillando nel vuoto il prodotto della reazione (previo trattamento con acqua ed estrazione con etere), raccogliendo la porzione bollente a 230°-260° e cristallizzandola dall'alcool. D'altra parte, secondo Minunni (2), scaldando a 115°-120° il cloruro di benzile (1 molecola) con fenilidrazina (2 molecole) si forma la benzilfenildrazina asimmetrica (α-benzilfenilidrazina) $\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>N.NH_2$.

Rifacendo le esperienze di Schlömann (loc. cit.), ed operando nelle condizioni da lui indicate, noi non abbiamo potuto ottenere nessun prodotto bollente a 230°-260°, e questo risultato negativo, assieme al fatto che detto chimico non dà nessuna prova che il suo composto sia realmente la β-benzilfenilidrazina (3), ci ha indotti a studiare nuovamente la reazione che avviene fra il cloruro di benzile e la fenilidrazina, per vedere se, come succede in altri casi analoghi, non si formasse una miscela delle due idrazine bisostituite α e β.

(1) Berichte *26*, 1020 (1893).
(2) Gazz. chim. ital., *22*, II, 219 (1892).
(3) Schlömann dice soltanto che il composto da lui ottenuto, come altre basi secondarie, non dà alcun precipitato coll'acido metafosforico.

Facendo però reagire assieme detti composti in soluz. alcoolica abbiamo ottenuto benzilfenilidrazina asimmetrica $\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.NH_2$ e benzilidenbenzilfenilidrazone $\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.N = CH.C_6H_5$.

In seguito, basandoci sui lavori di E. Fischer e Knoevenagel [1] i quali da bromuro di allile e fenilidrazina, avevano preparato, con buon rendimento, l'allilfenilidrazina simmetrica $C_3H_5.NH.NH.C_6H_5$, abbiamo creduto di poter arrivare alla benzilfenilidrazina simmetrica in modo analogo, cioè facendo agire il bromuro di benzile sulla fenilidrazina, ma l'esperienza ci ha dimostrato che, operando in soluzione eterea a freddo, si forma bromuro di fenildibenzilazonio $C_6H_5(C_6H_5.CH_2)_2NBr.NH_2$ e benzilidenbenzilfenilidrazone $\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.N = CH.C_6H_5$.

Con una via alquanto più lunga abbiamo finalmente raggiunto il nostro scopo. Basandoci sul fatto osservato da Michaelis ed Hermens [2] secondo i quali il fenilortopiperazone $\begin{matrix} CH_2 - CO - N.C_6H_5 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2 - CO - N \end{matrix}$ è facilmente scisso dall'ac. cloridrico in fenilidrazina ed in acido succinico, abbiamo pensato che il deriv. benzilico $\begin{matrix} CH_2\text{-}CO\text{-}N.C_6H_5 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2\text{-}CO\text{-}N.CH_2.C_6H_5 \end{matrix}$ potesse allo stesso modo fornire la β-benzilfenilidrazina. L'esperienza ci ha dimostrato che ciò realmente avviene e così siamo riusciti a preparare la benzilfenilidrazina simmetrica $C_6H_5.CH_2.NH.NH.C_6H_5$, la quale, precisamente come la maggior parte delle altre β-idrazine è un liquido, di proprietà ben diverse da quelle del composto descritto da Schlömann (loc. cit.), ed è inoltre pochissimo stabile, ossidandosi, anche all'aria, colla massima facilità in benzilazofenile $C_6H_5.CH_2.N = N.C_6H_5$.

Azione del cloruro di benzile sulla fenilidrazina. — 2 molecole di fenilidrazina sciolte in 5 volumi di alcool assoluto ed 1 molecola di cloruro di benzile si scaldano per tre ore a ricadere

[1] Annalen *239*, 204 (1887).
[2] Berichte *25*, 2751 (1892) e *26*, 676 (1893).

a bagno maria, per il che si osserva separazione di cloridrato di fenilidrazina. Il prodotto della reazione si versa in acqua bollente addizionata di acido acetico e di acetato sodico, si estrae con etere l'olio separatosi, si secca la soluzione eterea su solfato sodico anidro e si tratta con acido cloridrico concentrato. Si ottiene in tal modo *cloridrato di α-benzilfenilidrazina* $\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>N.NH_2.HCl$ il quale cristallizza dall'acqua in prismi bianchi, fusibile a 170°.

Gr. 0,6741 di sostanza richiesero cc. 28,7 di idrato sodico $^N/_{10}$ corrispondenti a gr. 0,104755 di acido cloridrico. Cioè su 100 parti:

Calcolato per $C_{13}H_{14}N_2.HCl$: Acido cloridrico 15,56;

Trovato: Acido cloridrico 15,54.

Da esso, mediante trattamento con alcali, si isola *l'α-benzilfenilidrazina* $\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>N.NH_2$ la quale, assoggettata alla distillazione nel vuoto bolle tutta al disotto di 212° ($H_0 = 10$ mm.), e per la maggior parte alla temperatura costante di 207°-208° (¹). Non si ha traccia di sostanza bollente a 230°-260°, quindi resta escluso che nelle condizioni descritte si formi il composto di Schlömann (l. c.).

Nella soluzione eterea, dopo il trattamento con acido cloridrico, rimane disciolta una sostanza neutra, la quale, previa eliminazione del solvente e successive cristallizzazioni dall'alcool, si presenta in aghi bianchi fusibili a 111°.

I. Gr. 0,1932 di sostanza fornirono gr. 0,5930 di anidride carbonica e gr. 0,1151 di acqua.

II. Gr. 0,1488 di sostanza fornirono cc. 12,25 di azoto ($H_0 = 736,51$, t. = 11°), ossia gr. 0,014217. Cioè su cento parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{20}H_{18}N_2$
Carbonio	83,70	—	83,91
Idrogeno	6,62	—	6,29
Azoto	—	9,55	9,79

I risultati dell'analisi e tutte le proprietà del composto dimostrano che esso è il *benzilidenbenzilfenilidrazone* (benzilfenilidra-

(¹) Una determinazione di azoto fatta nel prodotto così ottenuto (trovato N = 13,07, calcolato $C_{13}H_{14}N_2$ N = 14,14 %) dimostra che la base non distilla inalterata, cosa già riconosciuta da Minunni (loc. cit.).

zone della benzaldeide) $\left.\begin{array}{l}C_6H_5CH_2\\C_6H_5\end{array}\right>N.N=CH.C_6H_5$, identico con quello che abbiamo pure preparato, secondo le indicazioni di Philips ([1]) facendo reagire la benzaldeide coll'α-benzilfenildrazina. La sua formazione è dovuta alla proprietà, già osservata da Oefner ([2]), dell' -benzilfenilidrazina di decomporsi spontaneamente nel senso indicato dalla reazione

$$2\left.\begin{array}{l}C_6H_5.CH_2\\C_6H_5\end{array}\right>N.NH_2 = \left.\begin{array}{l}C_6H_5.CH_2\\C_6H_5\end{array}\right>N.N=CH.C_6H_5 +$$
$$+ C_6H_5NH.NH_2 + H_2$$

Per analogia coi risultati ottenuti da Paal e Bowedig ([3]) i quali credettero di aver riscontrato fra i prodotti dell'azione della fenilidrazina sul cloruro o-nitrobenzile, oltre alla o-nitrobenzilfenilidrazina $\left.\begin{array}{l}(NO_2)C_6H_4.CH_2\\C_6H_5\end{array}\right>N.NH_2$ anche la bis-o-nitrobenzilfenilidrazina $\left.\begin{array}{l}(NO_2)C_6H_4.CH_2\\C_6H_5\end{array}\right>N.NH.CH_2.C_6H_4(NO_2)$ abbiamo dapprima creduto che il nostro composto, fusibile a 111°, fosse la bis-benzilfenilidrazina $\left.\begin{array}{l}C_6H_5.CH_2\\C_6H_5\end{array}\right>N.NH.CH_2.C_6H_5$ la quale contiene due atomi di idrogeno in più del benzilidenbenzilfenilidrazone e richiede $C=83,33$, $H=6,94$, $N=9,72$ %. I numeri trovati e l'esperienza di confronto sopra riferita ci tolsero però ogni dubbio e ci indussero a studiare nuovamente l'azione del cloruro di o-nitrobenzile sulla fenilidrazina. In tal modo abbiamo potuto dimostrare che la *cosidetta bis-o-nitrobenzilfenilidrazina* di Paal e Bowedig *altro non è che l'o-nitrobenziliden-o-nitrobenzilidrazone* (o-nitrobenzilfenilidrazone della o-nitrobenzaldeide) $\left.\begin{array}{l}(NO_2)C_6H_4.CH_2\\C_6H_5\end{array}\right>N.N=CH.C_6H_4(NO_2)$ cioè contiene due atomi di idrogeno in meno ([4]).

([1]) Annalen *252*, 289 (1889).
([2]) Monatshefte *25*, 599 (1904).
([3]) Berichte *25*, 2896 (1892).
([4]) Ciò concorda anche colle analisi di Paal e Bowedig (loc. cit.), i quali hanno trovato $C=63,87$, $H=4,57$, $N=15,03$ mentre pei due composti si calcola rispettivamente

	$C_{20}H_{18}N_4O_4$	$C_{20}H_{16}N_4O_4$
Carbonio	63,49	63,82
Idrogeno	4,76	4,25
Azoto	14,82	14,89

Ripetendo infatti le esperienze di detti chimici, cioè riscaldando a ricadere per tre ore una molecola di fenilidrazina con due molecole di cloruro di o-nitrobenzile, versando il prodotto della reazione in acqua bollente contenente disciolti acetato sodico ed acido acetico, estraendo con etere e trattando con acido cloridrico, abbiamo anche noi riscontrato nella soluzione eterea un composto neutro il quale cristallizza dall'alcool in aghi rossi fusibili a 128°. Però l'identico composto l'abbiamo pure ottenuto mescolando soluzioni alcooliche di quantità equimolecolari di o-nitrobenzaldeide e di o-nitrobenzilfenilidrazina: *l'o-nitrobenzilfenilidrazone della o-nitrobenzaldeide* si forma immediatamente a freddo e ricristallizzato dall'alcool si presenta in aghi rossi fusibili a 128°, difficilmente solubili in alcool, in etere ed in acido acetico, solubili nell'acetato di etile e nel benzolo, ed in tutte le loro proprietà identici colla creduta bis-o-nitrobenzilfenilidrazina di Paal e Bowedig.

Azione del bromuro di benzile sulla fenilidrazina. — Aggiungendo una molecola di bromuro di benzile a due molecole di fenilidrazina sciolte nel doppio volume di etere anidro e mantenendo la miscela alla temperatura ordinaria, comincia a separarsi, già dopo breve tempo, un ammasso di cristalli di bromidrato di fenilidrazina. Separando quest'ultimo, trascorse 24 ore, e distillando l'etere filtrato si ottiene un residuo pastoso dal quale per trattamento con benzolo a freddo si separa una sostanza insolubile, che cristallizza dall'alcool in splendidi prismi bianchi fusibili a 143°.

I. Gr. 0,2338 di sostanza fornirono cc. 16 di azoto ($H_0 = 741,07$, $t. = 13°$), ossia gr. 0,018492.

II. Gr. 0,5806 di sostanza fornirono gr. 0,2946 di bromuro di argento. Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_{20}H_{21}N_2Br$
Azoto	7,90	—	7,58
Bromo	—	21,50	21,63

Questo composto, insolubile nell'etere e nel benzolo, poco solubile a caldo e pochissimo a freddo nell'alcool, è anche pochissimo solubile nell'acqua e non si altera a contatto degli idrati alcalini, e non è altro che *bromuro di fenildibenzilazonio* (bromuro di dibenzilfenilidrazinio $C_6H_5(C_6H_5.CH_2)_2NBr.NH_2$, finora non cono-

sciuto. La sua formazione è dovuta ad una reazione che avviene fra il bromuro di benzile e l'α-benzilfenilidrazina, reazione che è analoga a quella che ha luogo per es. fra il bromuro di etile e l'etilfenilidrazina in assenza di solvente e che dà origine, secondo E Fischer ([1]). al bromuro di fenildietilazonio (bromuro di dietilfenilidrazinio) $C_6H_5(C_2H_5)_2NBr.NH_2$. Vuol dire adunque che in soluzione eterea la fenilidrazina e il bromuro di benzile reagiscono fra di loro solo parzialmente nel senso previsto, cioè con formazione di α-benzilfenilidrazina e di bromidrato di fenilidrazina: eliminando però il solvente il bromuro di benzile rimasto inalterato e l'α-benzilfenilidrazina formatasi reagiscono poi l'uno coll'altra con formazione di bromuro di fenildibenzilazonio

$$C_6H_5.CH_2Br + \begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N\,NH_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_6H_5.CH_2)_2 \end{matrix}\!\!>\!N\!<\!\begin{matrix} NH_2 \\ Br \end{matrix}$$

Sciolto nel benzolo rimane un altro composto, il quale, isolato per svaporamento del solvente e cristallizzato dall'alcool, si presenta in aghi bianchi fusibili a 111° e si riconosce per *benzilidenbenzilfenildrazone* $\begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N.N = CH.C_6H_5$, che si forma in modo analogo al caso precedentemente studiato.

Idrolisi del benzilfenilpiperazone. — Il benzilfenilpiperazone $\begin{matrix} CH_2.CO.NC_6H_5 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2.CO.NCH_2C_6H_5 \end{matrix}$ l'abbiamo preparato, secondo le indicazioni di Michaelis ed Hermens ([2]), facendo agire alcoolato sodico e cloruro di benzile sul fenilpiperazone $\begin{matrix} CH_2.CO.NC_6H_5 \\ | \qquad\quad | \\ CH_2.CO.NH \end{matrix}$ che avevamo a sua volta ottenuto dal cloruro di succinile ([3]) e cloridrato di fenilidrazina in soluzione benzolica. Riscaldato con acido cloridrico al 20 % subisce rapidamente l'idrolisi trasformandosi in acido succinico e benzilfenilidrazina simmetrica la quale si separa per raffreddamento allo stato di cloridrato.

([1]) Annalen *190*, 107 (1878).

([2]) Berichte *25*, 2747 (1892) e *26*, 674 (1893).

([3]) Alle attuali conoscenze sul cloruro di succinile è da aggiungersi che esso distilla a 106° a 30 mm. di pressione.

Il *cloridrato della benzilfenilidrazina simmetrica* $C_6H_5.CH_2.$ $.NH.NH.C_6H_5.HCl$ si presenta in laminette bianche fusibili a 193°-195° ed è poco solubile nell'acqua fredda, discretamente in quella calda: insolubile nell'etere ([1]).

I. Gr. 0,1625 di sostanza richiesero cc. 6,87 di idrato sodico $^N/_{10}$, corrispondente a gr. 0,025075 di acido cloridrico.

II. Gr. 0,3398 di sostanza fornirono cc. 35,5 di azoto ($H_0 = 733,92$, $t. = 13°$), ossia gr. 0,040719. Cioè su cento parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{13}H_{14}N_2.HCl$
Acido cloridrico	15,43	—	15,56
Azoto	—	11,98	11,94

Trattato con soluzione di acetato sodico fornisce la *benzilfenilidrazina simmetrica* (β-benzilfenilidrazina) $C_6H_5.CH_2.NH.NH.C_6H_5$ la quale è un olio incoloro più leggero dell'acqua, che all'aria si ossida colla massima rapidità trasformandosi in benzilazofenile $C_6H_5.CH_2.N = N.C_6H_5$. Quest'ultimo composto ha per noi un interesse speciale, dovendone confrontare le proprietà con quelle di un prodotto che abbiamo ottenu o per altra via: ci proponiamo perciò di prepararlo, più comodamente, applicando la reazione scoperta da Baeyer ([2]) ed estesa poi da Mills ([3]), da Bamberger ([4])

([1]) Nella memoria di Michaelis ed Hermens (loc. cit.), pubblicata nel 1893, si trovano alcune comunicazioni preliminari sul cloridrato di benzilfenilidrazina simmetrica, comunicazioni date con riserva, ma che non furono mai confermate e che secondo le nostre esperienze risultano erronee. Detti chimici accennano di aver ottenuto per azione dell'acido cloridrico concentrato sull'etere benzilfenilidrazinsuccinico

$$\begin{array}{l} CH_2.COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2.CO.NCH_2C_6H_5.NHC_6H_5 \end{array}$$

un cloridrato fusibile a 167°-170° che ritennero per quello della β-benzilfenilidrazina. Decomponendolo con alcali, estraendo la base con etere e trattando la soluzione eterea con ossido giallo di mercurio ottennero un olio rossastro, dal quale a poco a poco si separò una sostanza bianca fusibile a 200°-201°; mediante distillazione col vapore separarono l'olio che ritennero benzilazofenile, mentre considerarono la sostanza solida come un isomero (?) del precedente. E' curioso poi notare che nel Beilstein (IV, pag. 1385) si trova descritto, evidentemente per una svista, come benzilazofenile (benzolazofenilmetano) il composto bianco fusibile a 200°-201°.

([2]) Berichte *7*, 1638 (1874).

([3]) Journ. Chem. Soc. *67*, 928 (1895).

([4]) Berichte *29*, 102 (1896).

e da Auwers e Röhrig ([1]) a molti amidoderivati, mediante la quale si possono ottenere facilmente gli azocorpi

$$C_6H_5 . NO + H_2N . R = C_6H_5 . N = N . R + H_2O$$

Trattando il nitrosobenzolo con benzilamina $C_6H_5 . CH_2NH_2$ si dovrebbe appunto ottenere il benzilazofenile

$$C_6H_5 . NO + H_2N . CH_2 . C_6H_5 = C_6H_5 . N = N . CH_2 . C_6H_5 + H_2O$$

ma su questo argomento riferiremo in una prossima Nota.

Torino, Istituto Chimico della R. Università, gennaio 1908.

Azione dei sali di diazonio sui dinitroidrocarburi primarî.

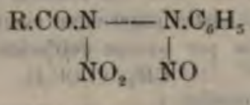
Nota di G. PONZIO e G. CHARRIER.

(Giunta il 20 gennaio 1908).

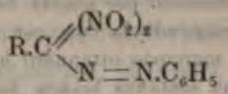
I risultati delle esperienze che ora riferiamo ci permettono di estendere ai cosidetti dinitroidrocarburi primarî $R . CHN_2O_4$ le reazioni che uno di noi ([2]) ha recentemente studiato nel caso del fenildinitrometano. Infatti anche col p-tolil- e coll'anisildinitrometano abbiamo ottenuto i corrispondenti sali di fenildiazonio

$$R . C(N_2O_4)(N_2C_6H_5)$$

trasformabili, colla massima facilità, nei loro isomeri: le acilfenilnitronitrosoidrazine



e i fenilazo-dinitroidrocarburi



Possiamo inoltre aggiungere che le acilfenilnitronitrosoidrazine si lasciano tutte sostituire, per azione dell'acqua a freddo, il gruppo NO_2 con un atomo di idrogeno

([1]) Berichte *30*, 989 (1897).
([2]) Gazz. chim. ital., *38*, I (1908).

$$\underset{NO_2}{R.CO.N} — \underset{NO}{N.C_6H_5} \rightarrow \underset{NO}{R.CO.NH.N.C_6H_5}$$

trasformandosi in acilfenilnitrosoidrazine, le quali, a loro volta, per azione dell'acqua a caldo, danno le corrispondenti acilfenilidrazine simmetriche, per sostituzione del gruppo NO con un altro atomo di idrogeno

$$\underset{NO}{R.CO.NH.N.C_6H_5} \rightarrow R\,CO.NH.NH.C_6H_5$$

Ci riserviamo, ancora per qualche tempo, lo studio dei dinitroidrocarburi preparati in questo laboratorio, i quali si prestano ad altre interessanti reazioni.

Acetato di fenildiazonio e p-tolildinitrometano.

Sale di fenildiazonio del p-tolildinitrometano $CH_3.C_6H_4.C(N_2O_4)(N_2C_6H_5)$. — Si forma trattando il sale potassico del p-tolildinitrometano $CH_3.C_6H_4.CKN_2O_4$ con acetato di fenildiazonio, nelle precise condizioni indicate nella precedente Nota (loc. cit.). Ha colore giallo oro e si fonde a 72° con decomposizione. È insolubile nell'acqua; poco solubile a freddo nell'alcool e negli eteri di petrolio; discretamente solubile a freddo nell'etere e nel solfuro di carbonio; molto solubile nel cloroformio, nel benzolo e nell'acetone.

Gr. 0,1037 di sostanza fornirono cc. 16,5 di azoto ($H_0 = 743,10$, $t = 10°$), ossia gr. 0,019401. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{14}H_{12}N_4O_4$: azoto 18,66; trovato: azoto 18,70.

Si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione verde ed è abbastanza stabile, trasformandosi soltanto lentamente nel suo isomero azocomposto rosso. Riscaldato con alcool svolge azoto.

p-toluilfenilnitronitrosoidrazina $CH_3.C_6H_4.CO.N(NO_2).N(NO).C_6H_5$. — Si ottiene dal precedente sale di diazonio sciogliendolo in benzolo anidro: raffreddando la soluzione in ghiaccio, si separa, dopo pochi minuti in laminette bianche, le quali lavate con etere e seccate rapidamente nel vuoto si fondono a 97° 98°, con decomposizione.

Gr. 0,1026 di sostanza fornirono cc. 16,5 di azoto ($H_0 = 737,20$, $t = 11°$), ossia gr. 0,019168. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{14}H_{12}N_4O_4$: azoto 18,66; trovato: azoto 18,68.

Non si può conservare inalterata che poche ore; è quasi insolubile a freddo nel benzolo, nell'etere e negli eteri di petrolio; un po' solubile nel cloroformio e nell'alcool. Con acido solforico concentrato e fenolo dà una colorazione bruna.

È solubile nell'acqua fredda: ma dopo pochi istanti la soluzione si intorbida e quindi si separano laminette leggermente giallognole, fusibili con decomposizione a 115°-116°, mentre nelle acque madri si riscontra acido nitrico. Il composto che in tal modo risulta è la *p-toluilfenilnitrosoidrazina* $CH_3 . C_6H_4 . CO . NH\ N(NO) . . C_6H_5$, identica con quella che abbiamo ottenuto dalla p-toluilfenilidrazina $CH_3 . C_6H_4 . CO . NH . NHC_6H_5$ per azione del nitrito sodico ed acido cloridrico.

I. Gr. 0,2536 di sostanza fornirono gr. 0,6131 di anidride carbonica e gr. 0,1225 di acqua.

II. Gr. 0,1980 di sostanza fornirono cc. 28,6 di azoto ($H_0 = 731,20$, $t = 11°$), ossia gr. 0,033952.

III. Gr. 0,1200 di sostanza fornirono cc. 17,4 di azoto ($H_0 = 731,10$, $t = 12°$), ossia gr. 0,019952. Cioè su cento parti (¹):

	Trovato			Calcolato per $C_{14}H_{13}N_3O_2$
	I	II	III	
Carbonio	65,93	—	—	65,88
Idrogeno	5,36	—	—	5,09
Azoto	—	16,64	16,62	16,47

È solubile a freddo nell'alcool e nell'etere; poco solubile nel benzolo e nel cloroformio; insolubile negli eteri di petrolio e nell'acqua. Si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione rossa e dà la reazione di Liebermann. Si scioglie pure negli alcali, riprecipitando inalterata per aggiunta di acidi.

Riscaldata con acqua svolge vapori nitrosi, e, resinificandosi parzialmente, si trasforma in p-toluilfenilidrazina, che si separa dall'acqua col raffreddamento.

La *p-toluilfenilidrazina* $CH_3 . C_6H_4 . CO . NH . NH . C_6H_5$ l'abbiamo pure preparata facendo agire su due molecole di fenilidrazina, sciolta in etere anidro, una molecola di cloruro di p-toluile

(¹) La sostanza per le analisi I e II proveniva dalla p-toluilfenilnitrosoidrazina, quella dell'analisi III dalla p-toluilfenilidrazina.

$CH_3 . C_6H_4 . COCl$, e moderando la reazione, che è molto energica mediante raffreddamento in ghiaccio. Si separa così assieme a cloridrato di fenilidrazina: eliminando questo per trattamento con acqua fredda, e cristallizzando il residuo dall'alcool, si ottiene in prismetti bianchi fusibili a 167°, precisamente come lo stesso composto già ottenuto da Boeseken ([1]) per azione della fenilidrazina sul perossido della di-p-tolilgliossima.

Gr. 0,0983 di sostanza fornirono cc. 10,8 di azoto ($H_0 = 725,20$, $t = 13°$), ossia gr. 0,012240. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{14}H_{14}N_2O$: azoto 12 38; trovato: azoto 12,45.

È molto solubile nell'alcool a caldo e meno a freddo; discretamente solubile a caldo e poco a freddo in benzolo; poco solubile nell'etere; insolubile negli eteri di petrolio; un po' solubile nell'acqua bollente.

Il suo nitrosoderivato $CH_3 . C_6H_4 . CO . NH . N(NO) . C_6H_5$ fu ottenuto sciogliendo gr. 5 di p-toluilfenilidrazina in 100 cc. di alcool assoluto, addizionando la soluzione ben raffreddata, di gr. 6 di acido cloridrico al 33 °/₀ e di gr. 3 di nitrito potassico sciolto in poca acqua, e fu purificato sciogliendolo in alcool a freddo e precipitandolo con acqua. Esso è identico colla p-toluilfenilnitrosoidrazina che si forma per azione dell'acqua fredda sulla p-toluilfenilnitronitrosoidrazina $CH_3 . C_6H_4 . CO . N(NO_2) . N(NO) . C_6H_5$ e che abbiamo descritto poc'anzi.

Fenilazo-p-tolildinitrometano $CH_3.C_6H_4.C\begin{cases}(NO_2)_2\\N = N.C_6H_5\end{cases}$. — Si forma rapidamente, ma in piccola quantità, riscaldando con alcool il sale di fenildiazonio del p-tolildinitrometano: si prepara nel miglior modo sciogliendo il sale in etere umido, ed allora si separa lentamente (in circa 24 ore) dalla soluzione con un rendimento del 90 °/₀. Cristallizzato dall'alcool si presenta in prismi rosso-ranciati, i quali si fondono, a seconda del modo di riscaldamento, da 130° a 135°, con decomposizione.

Gr. 0,1010 di sostanza fornirono cc. 16 di azoto ($H_0 = 737,20$ $t = 11°$), ossia gr. 0,018587. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{14}H_{12}N_4O_4$: azoto 18,66; trovato: azoto 18,40.

È discretamente solubile a caldo e poco a freddo nell'alcool

([1]) Rec. Trav. Chim. *16*, 326 (1897).

e nel cloroformio; poco solubile nel benzolo; quasi insolubile nell'etere e negli eteri di petrolio; solubile nell'acetone; insolubile nell'acqua.

Acetato di fenildiazonio e anisildinitrometano.

Sale di fenildiazonio dell'anisildinitrometano $CH_3O.C_6H_4.C(N_2O_4)(N_2C_6H_5)$. - Si prepara per azione dell'acetato di fenildiazonio sul sale potassico dell'anisildinitrometano $CH_3O.C_6H_4.CKN_2O_4$. È giallo, insolubile nell'acqua, fusibile a 85° con decomposizione.

Gr. 0,1213 di sostanza fornirono cc. 18,4 di azoto ($H_0 = 743,10$, $t = 10°$), ossia gr. 0,021636. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{14}H_{12}N_2O_5$: azoto 17,72; trovato: azoto 17,73.

A freddo è pochissimo solubile nell'alcool, nell'etere, negli eteri di petrolio e nell'acetone; poco solubile nel benzolo e discretamente nel cloroformio. Non lo si può conservare che per qualche giorno, trascorsi i quali assume un colore rosso sempre più intenso, trasformandosi in fenilazo-anisildinitrometano, il quale risulta pure riscaldandolo con alcool, ma solo in piccola quantità perchè in questo caso la maggior parte del sale di fenildiazonio si decompone con sviluppo di azoto.

Riscaldato con acqua svolge vapori nitrosi formando acido anisico e resine.

Si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione verde smeraldo.

Anisoilfenilnitronitrosoidrazina $CH_3O.C_6H_4.CO.N(NO_2).N(NO).C_6H_5$. — Si separa rapidamente dalla soluzione del sale di fenildiazonio dell'anisildinitrometano in benzolo perfettamente anidro (¹) e raffreddata in ghiaccio. Forma laminette giallognole le quali, lavate con etere e seccate rapidamente nel vuoto, si fondono a 123° 124°, con decomposizione, e sono poco stabili.

Gr. 0,1056 di sostanza fornirono cc. 16,5 di azoto ($H_0 = 730,20$, $t = 12°$), ossia gr. 0,018896. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{14}H_{12}N_4O_5$: azoto 17,72; trovato: azoto 17,82.

È quasi insolubile in benzolo, in etere, in cloroformio; solubile nell'alcool. Con acido solforico concentrato e fenolo dà una colorazione verde smeraldo.

(¹) Se il benzolo è umido si forma anche fenilazo-anisildinitrometano.

È solubile a freddo nell'acqua; però la soluzione quasi immediatamente si intorbida e mentre si forma acido nitrico, si separano laminette leggermente giallognole, fusibili a 117° con decomposizione, le quali si riconoscono per *anisoilfenilnitrosoidrazina* $CH_3O.C_6H_4.CO.NH.N(NO).C_6H_5$, già ottenuta da Bamberger e Pemsel [1] dall'anisoilfenilidrazina $CH_3O.C_6H_4.CO\,NH.NH.C_6H_5$ mediante nitrito di amile ed acido cloridrico.

Gr. 0,1283 di sostanza fornirono cc. 18 di azoto ($H_0 = 728.00$, $t = 18°$), ossia gr. 0,020050. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{14}H_{13}N_3O_3$: azoto 15,49; trovato: azoto 15,62.

Una proprietà, finora non conosciuta, dell'anisoilfenilnitrosoidrazina sta nel suo comportamento verso l'acqua bollente, la quale la trasforma in *anisoilfenilidrazina* $CH_3O.C_6H_4.CO.NH.NH.C_6H_5$ con sviluppo di vapori nitrosi e parziale resinificazione. Questa si separa per raffreddamento dalla soluzione, e ricristallizzata dall'alcool si fonde a 179°, precisamente come il composto già preparato da Boeseken [2] per azione della fenilidrazina sul perossido della di-p-anisoilgliossima, e da Bamberger e Pemsel (loc. cit.) per azione del cloruro di anisoile sulla fenilidrazina.

I. Gr. 0 2739 di sostanza fornirono gr. 0,6968 di anidride carbonica e gr 0,1467 di acqua.

II. Gr. 0,1114 di sostanza fornirono cc. 11 di azoto ($H_0 = 721,40$ $t = 11°$), ossia gr. 0,012848. Cioè su cento parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{14}H_{14}N_2O_2$
Carbonio	69.34	—	69.42
Idrogeno	5,78	—	5,94
Azoto	—	11,53	11,57

È discretamente solubile a caldo e poco a freddo nell'alcool, nel cloroformio e nel benzolo; quasi insolubile nell'etere; un po' solubile nell'acqua bollente.

Fenilazo-anisildinitrometano $CH_3O.C_6H_4.C \begin{smallmatrix} (NO_2)_2 \\ N = N.C_6N_5 \end{smallmatrix}$. — Si forma spontaneamente, col tempo, dal sale di fenildiazonio dell'anisildinitrometano; più rapidamente in soluzione cloroformica.

(1) Berichte *36*, 367 (1903).
(2) Rec. Trav. Chim. *16*, 329 (1897).

alcoolica od eterea. Si forma pure agitando con acqua la soluzione benzolica del sale. Per prepararlo conviene sciogliere il sale in cloroformio e raffreddare la soluzione in ghiaccio: dopo qualche minuto il colore di questa dal giallo passa al rosso e tosto si separa l'azocomposto in fini aghi appiattiti di colore rosso-sangue. Rendimento 80 %.

I. Gr. 0,2185 di sostanza fornirono gr. 0,4281 di anidride carbonica e gr. 0,0809 di acqua.

II. Gr. 0,1150 di sostanza fornirono cc. 18 di azoto ($H_0 = 741,60$ $t = 18^0$); ossia gr. 0,020432. Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato per
	I	II	$C_{14}H_{12}N_4O_5$
Carbonio	53,43	—	53,16
Idrogeno	4,03	—	3,72
Azoto	—	17,76	17,72

Si fonde, con decomposizione, da 141° a 148° a seconda del modo di riscaldamento. È quasi insolubile a freddo e pochissimo solubile a caldo nell'alcool; discretamente solubile a caldo e poco a freddo nel cloroformio e nel benzolo; quasi insolubile nell'etere e negli eteri di petrolio; insolubile nell'acqua.

E' abbastanza stabile, però dopo qualche giorno comincia a far odore di vapori nitrosi; conviene perciò conservarlo in recipienti aperti.

Riscaldato con acido cloridrico al 20 % si decompone lentamente con sviluppo di vapori rossi, trasformandosi per la maggior parte in acido anisico.

Torino, Istituto Chimico della R. Università, gennaio 1908.

Sulle influenze di solubilità.

Nota di G. KERNOT, E. D'AGOSTINO e M. PELLEGRINO.

(Giunta il 24 novembre 1907).

Il fatto notevole, che, tranne per poche ed eccezionali categorie di corpi, una sostanza non conserva mai la stessa solubilità nell'acqua pura e nelle soluzioni di altre sostanze, ha attirato da

molto tempo l'attenzione dei chimici, che invano hanno cercato di trovarne una spiegazione plausibile; eppure il fenomeno è tanto importante che domina in tutto il campo della chimica analitica, della chimica biologica e della chimica agraria ([1]).

Nei tempi più recenti, e cioè da meno di vent'anni a questa parte per i progressi della chimica fisica, si è cominciato ad affrontare la questione in tutte le sue particolarità; e siccome tali progressi sono stati oltremodo rigogliosi, e si potrebbe forse dire anche straordinarii, è stato possibile vedere il problema in una luce migliore e la conoscenza delle soluzioni infatti ha fatto progressi giganteschi. I lavori sulle influenze di solubilità dal 1890 in poi si sono seguiti con una speciale frequenza, ma specialmente negli ultimi anni (dopo il 1900) è stata pubblicata una mole non indifferente di lavori sperimentali.

Si è raccolta una massa ingente di dati, e si è visto che le influenze di solubilità si esercitano fra due sostanze qualsiasi, e che esse sono nulle soltanto nel caso par icolare di due anelettroliti (ad es. glucosio e idrogeno), e si è visto pure che le influenze divengono maggiori per quanto maggiori sono le conducibilità elettriche delle soluzioni delle due sostanze, o, per esprimersi secondo la teoria dell'Arrhenius, per quanto maggiore è la concentrazione degli ioni.

Dopo tale constatazione l'importanza del problema è di molto aumentata: esso infatti deve adesso venir considerato come uno dei problemi piú importanti anche della chimica fisica perchè in

([1]) È noto infatti come in chimica analitica alcune precipitazioni possono venire favorite od ostacolate da influenze opposte di solubilità: per esprimersi in modo più particolare una precipitazione può esser favorita allorquando si esplicano delle diminuzioni di solubilità (tale ad es. è l'influenza esercitata dalle sostanze che hanno un ione in comune con la sostanza che deve precipitare: il AgCl, il $BaSO_4$ precipitano meglio in presenza di HCl, H_2SO_4...) e nel caso inverso una precipitazione può essere ostacolata allorquando si esplicano degli aumenti di solubilità (presenza di sostanze organiche nelle precipitazioni delle basi del III e IV gruppo; sali ammoniacali nella precipitazione delle basi del secondo gruppo). Nel campo della chimica biologica si conosce bene lo strano comportamento delle solubilità di molte sostanze organiche ed in ispecie delle albumine; nel campo agrario si sa che le piante si nutriscono in buona parte profittando dei sali insolubili del terreno (ad es., fosfati alcalino-terrosi) portati appunto in soluzione da influenze esercitate da altre sostanze che si trovano nel terreno.

linea generale si può dire che quanto maggiore è la irregolarità di comportamento di una sostanza rispetto alle teorie delle soluzioni ora dominanti (teorie de l'Arrhenius e del Van't Hoff) per tanto maggiori sono le influenze di solubilità che essa esplica. Siccome dunque i due fatti decorrono paralleli, stabilire una teoria completa delle influenze di solubilità, significa stabilire il motivo delle gravi irregolarità summentovate, o significa addirittura modificare essenzialmente le teorie ora dominanti sul concetto della materia allo stato di soluzione.

Prima del 1890 hanno studiato le influenze di solubilità Engel (Ann. Ch. phys. [6] 13, 134 e [6] 17, 340; Zeit., 2, 445 ed 8, 276, etc.), Etard (Zeit., 16, 566, etc.) e pochi altri (cfr. Noyes, Z. 16); ma tali autori si sono semplicemente limitati a descrivere il fenomeno, senza tentarne alcuna spiegazione teorica.

Essendosi poi già stabilite le principali teorie delle soluzioni per opera di Van't Hoff, dell'Arrhenius, e dell'Ostwald, nel 1890 il Nernst, in base alle teorie predette, ed applicando la legge di Dalton, stabilì una teoria delle influenze di solubilità (Zeit., 4, 472).

Tale teoria non è che la diretta conseguenza delle teorie sulle soluzioni e dell'applicazione della legge di Dalton sui vapori saturi alle soluzioni sature. Il Nernst si limitò a poche esperienze e specialmente per sostanze con un ione in comune.

Il Noyes (Zeit., 6, 241; 6, 385; 9, 603; 16, 125; 26, 152; 27, 267; 27, 279; 27, 442; 28, 518) con numerose pubblicazioni, sviluppò pienamente i concetti del Nernst; fu questo uno sviluppo completo, brillante e fu originale specialmente in una parte molto importante; nella parte, cioè, che riguarda l'associazione degli ioni opposti in due sostanze nuove che prima non si trovavano nel liquido: il cosiddetto scambio chimico; le esperienze furono numerose e molteplici, ma vertono tutte su soluzioni non diluite ma diluitissime, e le coincidenze fra i valori calcolati e gli osservati sono notevoli. Si può peraltro sospettare che, per soluzioni non tanto diluite, le coincidenze non si avessero affatto, sebbene di tale fatto non si tenga alcun accenno nei lavori summentovati.

Dopo tali ricerche si andarono man mano accumulando fatti che contraddicevano a tale modo di vedere, e quindi contraddicevano non solo le idee del Nernst, ma anche le idee generali sulle soluzioni diluite, e l'adattabilità della legge di Dalton alle solu-

zioni. Tali ricerche, o riflettono soluzioni non tanto diluite (ed in tal caso si spiega la contraddizione), o riflettono influenze speciali di abbassamenti di solubilità fin dalle minime concentrazioni: il fatto che possa fra due sostanze con ioni differenti aver luogo un abbassamento di solubilità è inconcepibile seguendo le idee del Nernst e del Noyes.

Fra le ricerche suddette vennero in prima linea quelle sulla solubilità nelle miscele idroalcooliche, per opera del Bodländer (Z., 7, 308, 1891, 16, 729, 1893); che peraltro non soddisfece alla condizione della difficile solubilità del corpo influenzato; dell'Antzsch e Hollemann (Rec. trav. chim., 13, 277, 1894; Chem. Zentralblatt 1895, I, 523; Antzsch, Diss. Gottingen 1894; Zeit. 15, 504, 1894), che studiarono la feniltiocarbamide e l'acetotoluidina, del Wenger (Amer. Chem. Journ., 14, 624, 1892; Zeit. f. Anal. Chem., 32, 616) e Roclofsen (Amer. Chem. Journ., 16, 404, 1894; Zeit für Anat. Chem., 34, 100) che studiarono l'acido tartarico, del Bruner (Zeit., 26, 175, 1898) che studiò la solubilità dell'iodo in vari solventi organici, ed infine dello Skirrow (Zeit., 41, 139, 1902), che studiò la solubilità dell'ossido di carbonio in miscele organiche binarie e stabilì un comportamento additivo in riguardo del loro potere solvente.

I dati sperimentali riguardano in generale sempre depressioni di solubilità; e se talora si è avuto un massimo (ad es. Antzsch e Hollemann) si è ricorso all'ipotesi della formazione di un idrato.

D'importanza molto maggiore sono le ricerche che seguirono nell'assorbimento gassoso da parte delle soluzioni per opera di Setschenow (1875), Steiner (1894), Gordon (1895), Roth (1897) e Braun (Zeit., 33, 721) e recentemente di Knopp (Zeit., 48, 97, 1904), Bohr (Weid. Ann., 60, 503, 1899) e Geffcken (Zeit., 49, 257, 1904). Tali autori riscontrarono tutti una notevole diminuzione del coefficiente di assorbimento gassoso nelle soluzioni elettrolitiche mentre gli anelettroliti (ad es. urea — Roth) rimangono senza alcuna notevole influenza. Se per le ricerche di tali autori si può affermare una completa inerzia chimica dei gas studiati, ciò non può farsi del pari con i lavori di Abegg e Riesenfeldt (Zeit., 40, 84, 45, 401) che studiarono l'NH_3 e quelli di Fox (Zeit., 41, 458) e di Mac Lauchlan (Zeit., 44, 600, 1903) che studiarono il primo H_2SO_3 e il secondo H_2S, I e Br. Infatti quest'ultimi autori attribuiscono

ad influenze chimiche le variazioni riscontr.te nel coefficiente di assorbimento.

Il comportamento dei gas fu riscontrato del pari in sostanze anelettrolitiche liquide e solide: Euler (Zeit., 31, 360) studiò la solubilità dell'acetato di etile in soluzioni saline e trovò come per i gas una notevole depressione di solubilità (¹); Rothmund (Zeit., 33, 401, 1900) ebbe gli stessi risultati usando la feniltiocarbamide, e trovò che per l'influenza ha molta maggiore importanza l'anione. La serie degli anioni dai più forti ai più deprimenti è SO_4, Cl, NO_3, e quella dei cationi Na, K, NH_4. Tale influenza non è però sempre deprimente; infatti per NH_4NO_3 si riscontrò un aumento di solubilità (²). Il Rothmund continuò le ricerche assieme al Wilsmore (Zeit., 40, 611, 1902; Zeit., für Elektroch., 7, 675, 1901) e provò la reciprocità di tali influenze per un punto solo, cioè per quello della saturazione.

Recentemente la solubilità della feniltiocarbamide fu studiata pure dal B ltz (Zeit., 43, 41, 1903) e dal Bogdan (Ann. scient. de Jassy., 2, 95, 1903); il primo fece la notevole osservazione, che per alcuni elettroliti la solubilità del corpo influenzato raggiunge un massimo per poi discendere di nuovo a concentrazioni più elevate. Ciò che si verifica anche nel caso studiato da noi del KCl e $Ca(OH)_2$.

Dei lavori più recenti citeremo soltanto quelli di Geffcken che, studiando TlCl e $KBrO_3$ trovò aumenti di solubilità senza alcuna eccezione; quelli dell'Euler (Zeit., 49, 303, 1904) che per l'aggiunta di forti elettroliti riscontrò sempre invece sull'etere etilico e sull'anilina delle notevoli diminuzioni di solubilità, e quelli dell'Hoffmann e Langbeck (Zeit., 51, 385, 1905), che, applicando le nuove teorie dell'Jahn, trovarono delle coincidenze soddisfacenti fra teoria ed esperimento soltanto per alcune sostanze, ma per la maggior

(¹) Egli spiega teoricamente le influenze di solubilità, ammettendo che causa di tutto sia l'alterazione della pressione interstiziale del solvente; le diminuzioni di tale pressione andrebbero congiunte con diminuzioni di solubilità; ciò si trova d'accordo con la considerazione che per i forti elettroliti tutte e due sono relativamente grandi (« Electrostriction »).

(²) Circa la spiegazione teorica del fenomeno, il Rothmund, non si accosta all'Euler, ma pensa che gli ioni abbiano le facoltà di avvincere a sè delle molecole acquose; in conseguenza di ciò vien sottratto del solvente alla soluzione e la solubilità deve diminuire.

parte delle altre ricerche vi è un completo disaccordo, tale da non poter essere messo in relazione con gli errori sperimentali, come gli stessi autori confessano.

Più tardi il Levin (Zeit., 55, 513, 1905), in un suo lavoro, ha fatto una critica completa di tutte le teorie emesse per spiegare le influenze di solubilità, ed arriva alla conclusione che non sarà possibile dare una spiegazione soddisfacente del fenomeno se non quando saranno esattamente conosciuti i dati dissociativi, e si possederà un metodo per conoscere esattamente le concentrazioni degli ioni e quella delle molecole neutrali. Recentemente il Riedel (Zeit., 56, 243, 1906) ha studiata l'influenza che esercitano basi inorganiche, e sali molto dissociati sulla solubilità dell'anilina; anch'egli ha studiato i punti reciproci, come fece il Rothmund ed ha misurato il coefficiente di distribuzione dell'anilina fra la soluzione elettrolitica ed il toluolo.

Le ricerche da noi comunicate in questa nota furono intraprese con la speranza di poter portare un modesto contributo alla spiegazione di tale interessante fenomeno, studiando l'influenza di solubilità in due casi speciali di elettroliti fortemente dissociati, il cloruro ammonico ed il cloruro potassico, sui corpi poco solubili quali il carbonato baritico e l'idrato di calcio.

Nelle nostre ricerche però, ci siamo allontanati dai metodi sin qui seguiti studiando il comportamento dei corpi summentovati in soluzioni la cui concentrazione arriva sino alla saturazione, infatti dallo studio bibliografico ci appariva incongruo limitare lo studio alle soluzioni diluite; le moderne teorie sulle soluzioni diluite sono state quasi del tutto inefficaci per la spiegazione teorica del fenomeno; ed il nostro desiderio era quello di metterci da un punto di vista puramente obbiettivo, facendo astrazione di qualsiasi teoria. Per tale identica considerazione abbiamo raccolti i dati puramente fisici delle conducibilità elettriche specifiche delle soluzioni delle sostanze influenzanti, e delle soluzioni miste.

I. — *Solubilità dell'idrato di calcio in presenza di cloruro potassico.*

La solubilità dell'idrato di calcio in presenza di cloruro ammonico è stata già sperimentata da Noyes e Chapin (Zeit., 28, 519) nello studiare l'influenza di solubilità degli elettroliti a due ioni

sugli elettroliti a tre ioni, limitandosi, come per tutte le altre ricerche, allo studio delle soluzioni diluite.

Noi invece abbiamo studiato la solubilità dello stesso idrato di calcio in cloruro potassico.

A causa della temperatura elevata dell'ambiente, che qualche volta ha superato i 30°, abbiamo fatte le ricerche alla temperatura di 50°, servendoci al solito di un termostato comune di Ostwald.

I prodotti da noi usati in queste esperienze, sono stati in precedenza purificati parecchie volte. L'ossido di calcio fu preparato per calcinazione in un forno Mecker dal carbonato di calcio ottenuto per precipitazione. Il cloruro potassico fu ottenuto direttamente neutralizzando l'idrato potassico (dal potassio) con acido cloridrico purissimo e cristallizzando ripetutamente il prodotto ottenuto.

L'acqua distillata fu preparata col metodo di Hulett, raccogliendo le porzioni che presentavano la minore conducibilità.

Le soluzioni di cloruro potassico, contenute in boccie di 300 cc. in cui vi era un eccesso di ossido di calcio (circa 3 gr. per boccia) furono tenute in termostato per 72 ore avendo cura di agitare le bocce di tratto in tratto.

La filtrazione, trascorso questo tempo, fu fatta con il metodo consigliato dal Noyes (loc. cit.), raccogliendo il liquido filtrato in appositi palloni tarati.

Le determinazioni dell'idrato di calcio disciolto, furono fatte aggiungendo ad un volume noto del liquido un eccesso di acido cloridrico $^{N}/_{10}$, determinandone l'eccesso con idrato sodico $^{N}/_{10}$ ed usando come indicatore la fenolftaleina.

Le soluzioni di cloruro potassico furono preparate per successive diluizioni da una soluzione madre in cui il cloruro potassico disciolto era stato determinato secondo il metodo consigliato dal Treadwell, cioè per evaporazione in un crogiuolo di platino di una aliquota del liquido e successivo essiccamento a 150°.

Le determinazioni di conducibilità, sia delle soluzioni di cloruro potassico sia delle miscele di cloruro potassico ed idrato di calcio furono fatte con l'ordinario ponte di Kohlrausch, della ditta Hartmann e Braun, in un vaso ad *u* a branche strette.

Nella seguente tabella (tabella I) riportiamo i dati delle nostre

esperienze e quelli della solubilità dell'idrato di calcio in acqua e della relativa conducibilità.

Nella tav. I, fig. I rappresentiamo graficamente la solubilità dell'idrato di calcio e nella fig. II le conducibilità specifiche del cloruro potassico e della miscela KCl + $Ca(OH)_2$.

TABELLA I.

a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
Numero	Contenuto di KCl in 100 grammi di soluzione	Concentraz. molecolare di KCl in 100 gr. di soluzione	Valore di K nelle soluzioni di KCl	Concentraz. molecolare di $Ca(OH)_2$ in 100 gr. di soluzione di KCl	Valore di K per le soluzioni di KCl + $Ca(OH)_2$
1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0029	0,0091
2	1,7619	0,0236	0,0423	0,0042	0,0530
3	7,0477	0,0947	0,1283	0,0045	0,1617
4	14,0952	0,1894	0,2815	0,0042	0,2878
5	17,6190	0,2368	0,3395	0,0038	0,3456
6	21,1423	0,2841	0,4049	0,0036	0,3973
7	25,6666	0,3315	0,4202	0,0033	0,4243
8	26,4285	0,3552	0,4421	0,0017	0,4444
9	42,7800	0,5750	0,5695	—	0,5695

II. — *Influenza del cloruro ammonico sulla solubilità del carbonato di bario e del carbonato di bario sulla solubilità del cloruro ammonico.*

In due serie di esperienze si è studiato l'influenza reciproca di solubilità fra carbonato di bario e cloruro ammonico.

La scelta di questi due sali fu fatta per i seguenti motivi:

1) difficile solubilità del carbonato di bario e suo facile dosaggio;

2) l'influenza di solubilità insieme con sali ammoniacali, stando alle considerazioni analitiche, avrebbe dovuta essere notevole.

Ad onta di tali requisiti prevedibili, nel progredire delle esperienze si vide che i dati analitici, malgrado la massima accuratezza, non erano completamente soddisfacenti, e ciò può essere veduto chiaramente consultando i tracciati grafici ottenuti dalla prima serie di esperienze (cfr. tav. II, fig. III); infatti l'analisi quantitativa di piccole quantità di sostanze estranee, quale sarebbe in questo caso il carbonato di bario, in presenza di notevolissime quantità di sali ammoniacali, presenta difficoltà insormontabili; gli altri autori che hanno studiato le influenze di solubilità con concentrazioni minori delle nostre, non sono andati incontro a tali difficoltà analitiche; gli errori, come si rileva dal tracciato grafico, sono in conseguenza più notevoli per le maggiori concentrazioni.

Per tali difficoltà, non volendo rinunziare allo studio delle sostanze in questione nelle massime concentrazioni, e non volendo studiare il fenomeno per le sole soluzioni diluite, si è ricorso ad un nuovo modo di determinare le solubilità, modo abbastanza semplice, che riduce tutte le determinazioni a pesate, escludendo ogni procedimento analitico. Il metodo ha dato risultati esattissimi, superiori all'aspettativa; l'errore massimo è stato del 0,3 °/₀ per le esperienze dirette; ma la sua esattezza potrà ancora essere aumentata modificando le condizioni tecniche: i risultati ottenuti col nuovo sistema sono rassegnati nella seconda parte (cfr. tav. II, fig. V).

A. Prima serie di esperienze.

Circa la purificazione dei prodotti, la sistemazione delle soluzioni per le esperienze di solubilità e per quella di conducibilitá, il modo di filtrare ecc. rimandiamo a ciò che si è detto innanzi per il cloruro potassico e l'idrato di calcio, poichè salvo piccole variazioni si è seguita una tecnica identica. La temperatura delle esperienze è stata di 25°.

Daremo soltanto qui alcuni particolari analitici. Per mezzo della filtrazione fuori del contatto dell'anidride carbonica dell'aria: in un primo tempo si riempiva un matraccio tarato da 50 cc., in un secondo si riempiva un matraccio tarato da 100 cc., in un terzo tempo si filtrava tutto il residuo che, conservato in apposite bottiglie ermeticamente chiuse, serviva alle misure di conducibilità delle soluzioni miste.

Dei due matracci riempiti, il primo serviva ad un dosamento approssimativo del carbonato di bario, il secondo ad un dosamento definitivo.

Nel primo dosamento si aggiungeva ai 50 cc. di soluzione un eccesso di soluzione $^N/_{10}$ o $^N/_{20}$ di H_2SO_4, si lasciava bollire per mezz'ora per eliminare tutta l'anidride carbonica, e si dosava in seguito l'eccesso indecomposto di acido solforico, titolando con soluzione di idrato sodico $^N/_{10}$ o $^N/_{20}$ ed usando come indicatore l'arancio di metile; nel secondo dosamento, invece, si aggiungeva soltanto un minimo eccesso di soluzione solforica rispetto al quantitativo ottenuto col dosamento preliminare, e dopo l'ebollizione ed il consecutivo raffreddamento si aggiungeva un'altra quantità di soluzione solforica insieme con l'arancio di metile; in tal modo si evitavano per la massima parte le influenze della evaporazione.

Per dosare l'azoto dei sali ammoniacali è servito il metodo di Kjeldhal, essendosi seguito lo stesso metodo di diluizione descritto in precedenza. Tale dosaggio si faceva solo per la soluzione madre, e per le due soluzioni sature, l'una di semplice cloruro ammonico, l'altra delle soluzioni contemporaneamente sature di cloruro ammonico e carbonato baritico: tale ultima analisi serviva a stabilire un punto di reciprocità.

Nella seguente tabella (tabella II) sono esposti i dati sperimentali delle varie esperienze.

Essi sono riassunti graficamente nella tav. II, fig. III (influenza di solubilità esplicata a 25° dal NH_4Cl sul $BaCo_3$) e nella fig. IV (conducibilità specifiche delle soluzioni di NH_4Cl e delle soluzioni $NH_4Cl + BaCO_3$; i punti delle due soluzioni coincidono perfettamente; pertanto si è costituita una curva sola).

TABELLA II.

Dati sperimentali della I serie di esperienze. Metodo ordinario.

Numero	$^1/_2$ Molecole di $BaCO_3$ in un litro in soluzione	Molecole di NH_4Cl in un litro di soluzione	Conducib. elettrica in $Ohm^{-1} = K$	
			K delle soluzioni di NH_4Cl	K delle soluzioni miste
I	0,0004	—	—	$58{,}2 \cdot 10^{-4}$
II	0,0071	0,2557	0,0313	0,0320
III	0,0082	0,3835	0,0458	0,0461
IV	0 0108	0,7670	0,0878	0,0877
V	0,0196	3,9200	0,3859	0,3736
VI	0,0196	4,4100	0,4146	0,4073
VII	0,0197	4,9000	0,4425	0,4363
VIII	—	5,3280 (satura)	0,4665	—
IX	0,0212	5,3490 (satura)	—	0,4637

B. SECONDA SERIE DI ESPERIENZE.

I. *Descrizione del nuovo metodo per determinare la solubilità.*

Per le irregolarità analitiche, che risultano evidenti consultando i tracciati grafici precedenti, circa l'influenza di solubilità, si è ideato un nuovo metodo, che riduce tutte le determinazioni a delle semplici pesate.

Si pesano, l'una dopo l'altra, le due sostanze che si influenzano nella loro solubilità, in uno stesso recipiente; tale recipiente si dispone in un termostato ad agitazione; vi si aggiunge acqua a poco a poco e fuori del contatto dell'aria ambiente, fino a completa soluzione dei due corpi; il momento finale dell'esperienza è dato dalla scomparsa di ogni traccia di fase solida; in ultimo si pesa l'acqua aggiunta.

Le due fasi solide delle due sostanze influenzatesi non spariscono contemporaneamente; si ha sempre la scomparsa dell'una o dell'altra fase, ed in conformità di ciò si hanno due campi spe-

ciali di esperienze fra loro diverse; se dispare per ultima la prima sostanza si ha una esperienza che riguarda la influenza di solubilità esercitata dalla seconda sostanza sulla prima; se dispare per ultimo la seconda sostanza, si ha invece il caso inverso.

In conseguenza uno dei vantaggi del metodo è quello di potere nello stesso tempo costruire due curve reciproche delle influenze di solubilità. Questo metodo permette inoltre di estendere le indagini di solubilità a sostanze non dosabili con gli ordinari metodi analitici. Molti sperimentatori, come risulta dall'esame bibliografico sulle influenze di solubilità, hanno dovuto rinunziare a studiare delle sostanze importanti da un punto di vista teorico (specie le sostanze organiche) per le insormontabili difficoltà analitiche.

La figura annessa dà un'idea esatta del modo come venivano effettuate le aggiunte di acqua. Un tappo comune di sughero paraffinato, traversato da un tubicino di vetro affilato all'estremo inferiore, collega due palloni di dimensioni differenti: l'inferiore della capacità di circa 100 cc. è destinato ad accogliere le due sostanze pesate, a cui viene unita una quantità di acqua, misurata arbitrariamente; ma tale che non possa oltrepassarsi l'equilibrio di saturazione.

Il pallone superiore è riempito quasi a pieno di acqua in modo che resti superiormente un piccolo spazio pieno di aria (circa 1,20 del volume totale). Per far discendere l'acqua dal pallone superiore a quello inferiore si fa uso di riscaldamento sul pallone superiore a mezzo di becco Bunsen; la dilatazione dell'aria produce la fuoruscita di gocce di acqua, che discendono nel pallone inferiore nel numero voluto. Quando l'aggiunta è completata nel numero voluto di gocce, si stabilisce presto la uniformità delle pressioni gassose nei due palloni, in quanto che l'aria, dal pallone inferiore risale nel superiore a piccole bolle, traversando il tubicino di vetro; nell'intervallo di tempo che decorre fra un'aggiunta e l'altra successiva, non è assolutamente possibile alcuna uscita inavvertita di liquido, stabilen-

dosi sempre un'ottima chiusura pneumatica. È necessario peraltro attenersi esattamente alla tecnica da noi descritta, poichè ove l'aria contenuta nel pallone superiore sia troppo scarsa, devesi ricorrere ad un troppo forte riscaldamento, ove essa invece sia in quantità eccessiva può avverarsi l'inconveniente della di cesa inavvertita di gocce negli intervalli fra le aggiunte volute, poichè le più piccole variazioni di temperatura dell'ambiente esterno influenzano il grande volume di aria contenuto nel pallone superiore; tale inconveniente non si avvera, peraltro, che quando il liquido è ridotto a meno della metà del volume.

Tale modo di aggiungere l'acqua non ha permesso di adottare i sistemi di agitazione termostatica fin qui in uso: si è ricorso pertanto ad un nuovo sistema di agitazione, facendo ruotare le bottiglie alternatamente nei due sensi, attorno ad un asse orizzontale.

Per ciò che riguarda le esperienze particolari sul carbonato di bario e sul cloruro ammonico, faremo notare che per far disparire uno stesso volume di carbonato di bario e di cloruro ammonico occorrevano quantità di acqua molto differenti; nel primo caso bisognava aggiungere più del decuplo di gocce che nel secondo. Le gocce emesse dalla punta del tubo affilato erano del volume approssimativo di $^1/_{40}$ di cc.

Le esperienze si sono fatte alla temperatura di 30°. L'intervallo fra le aggiunte è stato variabile a seconda della quantità di sale indisciolta contenuta nei palloncini; infatti, quando tale quantità era massima, si facevano aggiunte di circa 100-200 gocce (e quindi di 2,5-5 cmc.) alla distanza di un'ora; quando invece la quantità di sale residua era scarsa, le aggiunte si facevano ogni tre ore circa, e nella quantità media di tre gocce per il cloruro ammonico, e di sei gocce per il carbonato baritico.

In tale tecnica, come in quella dei dosamenti titrimetici, l'occhio è il sovrano giudice; e per migliorare la visibilità della fase solida bianca dei sali, si è colorata l'acqua del termostato con bleu di metile.

Dopo aver raggiunto l'equilibrio di saturazione, si stacca dal tappo il pallone superiore con delicati movimenti a vite, tenendo tutto il sistema in posizione leggermente inclinata: in tal modo si decomprime l'aria contenuta nel pallone inferiore, ed essa, per ri-

stabilire una pressione uniforme, risale per il tubicino nel pallone superiore, di modo che in tale manovra non si può avere alcuna discesa di acqua nel pallone inferiore ciò che si avvera invece quando dal tappo si distacca il pallone inferiore. Dopo ciò si toglie il tappo e si procede alla pesata dell'acqua aggiunta.

Il risultato di ogni esperienza è in funzione di tre misure: la misura della quantità di sostanza influenzata, quella della quantità di sostanza influenzante, e quella della quantità di acqua aggiunta.

Il desiderato del piano sperimentale è notoriamente quello che siano eguali le influenze rispettive degli errori di tali tre variabili sull'errore del risultato generale, e più precisamente col calcolo si deduce che le tre quantità devono essere misurate con la stessa esattezza relativa, o, in altre parole, per ognuna delle tre misure deve essere uguale l'errore percentuale ([1]). L'errore massimo, come risulta dai rispettivi calcoli particolari ([2]), è quello do-

([1]) Il risultato (r) infatti è costituito dal rapporto fra sostanza influenzata ed influenzante $\left(\frac{a}{b}\right)$ messo in relazione all'acqua aggiunta (c), quindi:

$$r = \frac{\frac{a}{b}}{c} = \frac{a}{bc} .$$

Si dovrà avere:

$$\left(\frac{\partial r}{\partial a}\right) da = \left(\frac{\partial r}{\partial b}\right) db = \left(\frac{\partial r}{\partial c}\right) dc .$$

Ma:

$$\left(\frac{\partial r}{\partial a}\right) da = \frac{1}{bc} . da \; ; \; \left(\frac{\partial r}{\partial b}\right) db = - \frac{a}{c} . \frac{1}{b^2} db \; ; \left(\frac{\partial r}{\partial c}\right) dc = - \frac{a}{b} . \frac{1}{c^2} dc .$$

Si avrà quindi:

$$\frac{da}{a} = \frac{db}{b} = \frac{dc}{c}$$

e questo ci dice che i tre dati devono essere misurati con la stessa esattezza relativa.

([2]) Rimanendo invariato il significato delle lettere precedenti, abbiamo: tenendo conto che colla bilancia di cui ci siamo serviti si poteva pesare il $BaCO_3$ fino a 0,00005 gr., l'NH_4Cl per la sua igroscopicità fino a 0,0001, e l'H_2O, facendo le pesate in recipienti aperti, fino a 0,005 gr.

1° Caso. — *Influenze del* NH_4Cl *sulla solubilità del* $BaCO_3$.

a) sost. influenzata: $BaCO_3$ alla min. concentr. (0,03 g.) $\frac{da}{a} = \frac{0,00005}{0,03} = 0,166$ %

» alla mass. concentr. (0,15 g.) $\frac{da}{a} = \frac{0,00005}{0,15} = 0,033$ %

vuto all'aggiunta dell'acqua nei palloni inferiori; esso è diverso per le esperienze dirette e per quelle reciproche; nelle prime l'errore massimo è del 0,3 %, e nelle seconde l'errore massimo va dal 3,2 al 5 %.

Stabilendo migliori condizioni, ossia riducendo ad una sola goccia l'ultima aggiunta gli errori sono rispettivamente ridotti al 0,05 % ed a 0,8-1,7 %. Tali modificazioni peraltro, stante l'imperfetto modo di agitazione termostatica, avrebbero fatto durare

---

b) sost. influenzante: NH_4Cl alla min. concentr. (0,5 g.) $\frac{db}{b} = \frac{0,0001}{0,5} = 0,02\ \%$

» alla mass. concentr. (20 g.) $\frac{db}{b} = \frac{0,0001}{20} = 0,0005\ \%$

c) acqua aggiunta: I. pesata (quantità media 50 gr. . $\frac{dc}{c} = \frac{0,005}{50} = 0,01\ \%$

» II. aggiunta nel termostato (in media l'equil. era stabilito da 6 gocce, ossia da circa gr. 0,15) $\frac{dc}{c} = \frac{0,15}{50} = 0,3\ \%$

2.° Caso. — *Influenze reciproche del* $BaCO_3$ *sulla solubilità del* NH_4Cl.

a) sost. influenzata: NH_4Cl nella concentr. media (20 g.) $\frac{da}{a} = \frac{0,0\ 01}{20} = 0,0005\ \%$

b) sost. influenzante: $BaCO_3$ nella min. concentr. (0,03 g.) $\frac{db}{b} = \frac{0,00005}{0,03} = 0,166\ \%$

» nella mass. concentr. (0,15 g.) $\frac{db}{b} = \frac{0,00005}{0,\ 15} = 0,33\ \%$

c) acqua aggiunta: si deve prendere come valore (*c*) non la quantità totale dell'acqua aggiunta (50 g. in media, ma solo quella quantità che appartiene all'aumento di solubilità.

I. nelle ultime esper. (caso in cui l'errore è minimo) $c = \frac{50 \times 20}{420} = 2,3$

(in cui 20 g. sono l'aumento di solubilità totale di 420 g.)

II. nella 2ª esper. (caso in cui l'errore è massimo) $c = \frac{50 \times 13}{420} = 1,5$

Avremo quindi nel 1° caso . . . . $\frac{dc}{c} = \frac{0,075}{2,3} = 3,2\ \%$

poichè l'equilibrio veniva stabilito con tre gocce, ossia circa g. 0,075 di acqua) e nel 2° caso . . . . . . $\frac{dc}{c} = \frac{0,075}{2,3} = 5\ \%$

le esperienze un tempo troppo lungo; un miglioramento in tal senso sarà possibile, quando si sarà ideato per tale metodo un miglior sistema di agitazione.

Ciò premesso, ci siamo contentati delle precedenti definizioni (0,3 e rispett. 5 %) ed in base ad esse abbiamo regolate tutte le altre misure.

II. *Esposizione dei dati ottenuti.*

In base ai dati del precedente capitolo, si è pesato il $BaCO_3$ col metodo Gauss fino a ± 0,00005 gr., senza praticare le correzioni al vuoto e dei due dati corrispondenti si prendeva, anzichè la geometrica, la media aritmetica; tali correzioni infatti porterebbero variazioni dentro ai limiti ammessi dalla nostra definizione (0,3 %).

L'H_2O e il NH_4Cl si sono pesati con un'esattezza molto inferiore a quella disponibile, in conformità dei dati precedenti.

Seguono le tabelle dei dati sperimentali (tabella III e tabella IV); esse sono riassunte graficamente sulla tavola II, V (infl. di solubilità del NH_4Cl sul $BaCO_3$) tav. III, fig. VI (infl. di solubilità reciproche del $BaCO_3$ sull'NH_4Cl) e fig. VII (conducibilità specifiche delle soluzioni).

A differenza dei dati fin qui comunicati, il contenuto molecolare non è espresso in mol. per litro di soluzione, ma in mol. per litro di acqua aggiunta.

Teniamo inoltre a far notare che sono state fatte dodici esperienze reciproche; ma soltanto sei di esse vennero riportate nella tabella III, espresse graficamente nella tavola III, fig. VI; quattro esperienze sono state del tutto omesse, poichè si sono riconosciuti per esse dei forti errori materiali ed eventuali; due esperienze sono state invece radiate, senza che per esse si potesse scoprire la menoma causa di errore eventuale.

La curva segnata a tavola III, per le ragioni predette, ha in sè qualche cosa di artificiale; essa non è del tutto corretta, da un punto di vista strettamente scientifico.

Tabella III.

Tabella delle influenze di solubilità reciproche fra cloruro ammonico e carbonato di bario.

Influenze del NH_4Cl sul $BaCO_3$	Influenze del $BaCO_3$ sul NH_4Cl
Solubilità del $BaCO_3$ in acqua pura (media di quattro esperienze) gr. 0,035 per 1000 grammi di H_2O in $^1/_2$ mol. 0,00043 per 1000 gr. di H_2O	Solubilità del NH_4Cl in acqua pura (media di due esperienze concordi) gr. 397,58 per 1000 grammi di H_2O in mol. 7,43 per 1000 gr. di H_2O

Numero dell'esperienza	$BaCO_3$ per litro di soluz.		NH_4Cl per litro di soluz.		Numero dell'esperienza	$BaCO_3$ per litro di H_2O		NH_4Cl per litro di H_2O	
	in gr.	in $^1/_2$ mol.	in gr.	in mol.		in gr.	in $^1/_2$ mol.	in gr.	in mol.
I	0,5206	0,00529	8,0994	0,151	I	0,730	0,00741	410,155	7,666
II	1,333	0,01353	64,536	1,206	II	1,558	0,01582	413,77	7,734
III	1,595	0,01620	92,593	1,730	III	2,151	0,02184	414,71	7,751
IV	2,000	0,02030	160,265	2,995	IV	2,551	0,0259	414,905	7,755
V	2,093	0,02125	186,775	3,491	V	2,630	0,0267	418,326	7,802
VI	2,256	0,02290	268,92	5,026	—	—	—	—	—
VII	2,245	0,02482	335,7	6.275	—	—	—	—	—
VIII	2,706	0,02747	358 658	6,704	—	—	—	—	—

Tabella IV.

Quadro delle conducibilità specifiche (a 30°).

Soluzioni miste $NH_4Cl + BaCO_3$

Sature per $BaCO_3$				Sature per NH_4Cl			
N.° dell'esper.	$^1/_2$ mol. $BaCO_3$ per *l* di H_2O	Mol. NH_4Cl per *l* di H_2O	K in *ohm* $^{-1}$	N.° dell'esper.	$^1/_2$ mol. $BaCO_3$ per *l* di H_2O	mol. NH_4Cl per *l* di H_2O	K in *ohm* $^{-1}$
I	0,00529	0,151	0,02149	IV	0,0259	7,755	0,54394
IV	0,02030	2,995	0,30355	V	0,0267	7,802	0,54038
V	0,02125	3,491	0,33968	—	—	—	—
VI	0,02290	5,026	0,43502	—	—	—	—
VII	0,02482	6,275	0,49634	—	—	—	—
VIII	0,02747	6,704	0,51085	—	—	—	—

Soluzioni di solo NH_4Cl

N.° dell'esper.	gr. NH_4Cl per *l* di H_2O	mol. NH_4Cl per *l* di H_2O	K in *ohm* $^{-1}$
I	7,14	0,133	0,03370
II	21,94	0,410	0,05404
III	56,33	1,053	0,12699
IV	114,68	2,143	0,23388
V	318,503	5,95	0,48210

DISCUSSIONE TEORICA DEI RISULTATI.

La discussione sarà divisa in tre parti:

nella 1ª saranno considerati i soli dati di solubilità;

nella 2ª saranno considerati i soli dati di conducibilità;

nella 3ª infine saranno considerate le possibili relazioni fra le due sorta diverse di dati.

PARTE I. — *Dati di solubilità.*

I dati riflettono tre fenomeni diversi:

a) influenza del KCl sul $Ca(OH)_2$;

b) influenza del NH_4Cl sul $BaCO_3$;

c) influenza del $BaCO_3$ sul NH_4Cl.

a) Il tracciato grafico del primo fenomeno (Cfr. tav. I) mostra che la solubilità del $Ca(OH)_2$ viene sul principio aumentata, per poi diminuire gradatamente col crescere della concentrazione del KCl, fino a raggiungere ed oltrepassare la linea delle ascisse, che segue la solubilità in acqua pura.

Tale comportamento ci sarebbe parso assai strano, ove non avessimo conosciuti i recenti lavori del Rothmund e dell'Hoffmann e Langbeck (Cfr. loc. cit.); questi autori infatti, mentre fino allora erasi ritenuta possibile una sola influenza di diminuzione di solubilità, od una sola influenza di aumento di solubilità, fanno notare che è molto frequente il caso di un aumento di solubilità nelle concentrazioni minori e di una diminuzione in quelle maggiori. Gli autori citati hanno riconosciuto tale fatto agendo con il nitrato ammonico su deboli elettroliti, o con i cloruri alcalini su elettroliti più forti.

Nel nostro caso si ha un cloruro alcalino e un corpo relativamente molto dissociato, idrato calcico; si spiega pertanto la singolare forma di curva ottenuta.

b) *Influenza del* NH_4Cl *sul* $BaCO_3$ (tav. II, fig. III, temp. 25°; tav. II, fig. V, temp. 30°). Il tracciato grafico relativo rivela soltanto un continuo aumento di solubilità coll'aumentare della concentrazione; verso il finire della curva peraltro vi è un aumento molto più rapido, che si manifesta in una inflessione finale della stessa. Detrattane l'inflessione terminale, la curva rassomiglia perfettamente alle altre molte, che si conoscono in letteratura, per le influenze che si esplicano fra due forti elettroliti; nel nostro caso infatti si trovano a contatto due forti elettroliti, il cloruro ammonico per la sua natura di sale aloide, ed il $BaCO_3$ per la sua minima concentrazione. Quindi fino all'inflessione si può considerare la curva ottenuta come un prodotto delle influenze di solubilità *puramente fisiche*, che si sono finora considerate per gli altri corpi.

L'inflessione peraltro indica un'*irregolarità* del fenomeno e non può essere assegnata alle stesse cause. Faremo notare che nell'esame bibliografico delle influenze di solubilità capitano molto spesso, specie nelle soluzioni un po' concentrate, tali irregolarità, che sono dagli autori assegnate ad *influenze chimiche* perturbatrici; per tali influenze perturbatrici si è trascurato lo studio di molte sostanze, o, come ha fatto Noyes per il caso tipico $HCl + HgCl_2$ (in cui la solubilità del sublimato aumenta invece che decrescere in presenza di HCl) si è perseverato nell'esame del fenomeno per riconoscere di quale natura sia l'azione chimica esplicatasi; in tale ultimo caso il Noyes, coi dati crioscopici, chiarì che si formavano molecole complesse $HgCl_2 . 2HCl$.

Noi riteniamo assai probabile che anche nel nostro caso, la perturbazione sia dovuta ad un'azione chimica e più precisamente, ad una condensazione molecolare; con tutta probabilità si forma un cloruro doppio di bario e di ammonio; i dati crioscopici avrebbero potuto dar luce anche in questo caso come nel precedente; ci riserbiamo pertanto di studiarli in avvenire.

c) Influenze del $BaCO_3$ *sul* NH_4Cl (Cfr. tav. III, fig. VI). Questa è la prima curva reciproca, che si trova in letteratura. Il Rothmund ha studiato la reciprocità delle influenze, ma non ha potuto costruire alcuna curva, poichè aveva a propria disposizione un punto solo, quello che corrispondeva alle soluzioni sature di entrambe le sostanze. Già si è detto come, per la costruzione di questa curva, occorrono notevoli errori sperimentali, i quali tutti oltrepassano il 3 %; la curva in quistione è costruita con sei punti, prescelti da quelle esperienze che ci parvero insospettabili sotto ogni punto di vista; altre sei esperienze che avrebbero dovuto dare altri punti sono state tralasciate, poichè dagli errori, o per il numero di gocce aggiunte, o per altri inconvenienti, davano punti troppo irregolari.

L'esame della curva fa rilevare innanzitutto, e per le ragioni suesposte, che tutti i punti, tranne il secondo, non hanno una posizione molto *corretta*; si vede peraltro la perfetta corrispondenza con la curva precedente.

d) Parallelo tra le curve del $Ca(OH)_2$ *e quelle del* $BaCO_3$. Fra le due curve che riflettono influenze assai analoghe vi è una manifesta discordanza. Tali divergenze si spiegano considerando

che il $Ca(OH)_2$ è molto più solubile del $BaCO_3$ e come tale si comporta come un elettrolita più debole. Infatti per gli elettroliti deboli è stata riconosciuta la curva caratteristica di un aumento di solubilità con una successiva diminuzione. Oltre a ciò ha notevole importanza l'azione deprimente esplicata dal catione. Uno dei fatti più curiosi, recentemente acquisiti alla scienza, e su cui si accordano tutti gli sperimentatori è che, rispetto alla grandezza dell'influenza di diminuzione di solubilità i cationi si ordinano, in serie crescente, nel modo seguente: NH_4 — K — Na etc.

Per il nostro caso si conferma che l'ione potassico esercita un azione deprimente maggiore dell'ione ammonico.

Parte 2ª — *Dati di conducibilità* (fig. II e fig. VII).

Come si rileva dalle curve i dati di conducibilità sono stati raccolti con sufficiente esattezza.

Le curve, riportate dal Kohlrausch (Leitverm. der Elektrol.) sono simili, ma un po' meno flesse di quelle da noi riportate; ciò devesi attribuire alle differenze della temperatura di osservazione.

Nel caso del $Ca(OH)_2$ le due curve, quelle delle due soluzioni KCl e quelle delle soluzioni KCl + $Ca(OH)_2$ hanno una figura pressochè identica.

Nell'altro caso ($BaCO_3$ ed NH_4Cl) le due curve hanno un identico decorso ed i punti delle due serie di osservazioni coincidono perfettamente fra di loro o nella stessa curva, nel limite degli errori sperimentali.

Tali note permettono la deduzione che lo stato dissociativo è pressochè lo stesso, con o senza la presenza della sostanza estranea influenzata.

Parte 3.ª — *Relazione fra i dati di solubilità e quelli di conducibilità.*

Questo era uno degli scopi principali del nostro lavoro; noi ci aspettavamo peraltro un decorso assai differente fra le due conducibilità specifiche delle due soluzioni, ossia della soluzione della sostanza influenzante, e della soluzione mista.

Il decorso della conducibilità invece è poco o niente alterato; le eventuali alterazioni rientrano probabilmente nel dominio degli errori sperimentali; consultando i tracciati e specialmente la fi-

Fig. I.
Solubil. del Ca(OH)$_2$ in presenza di KCl

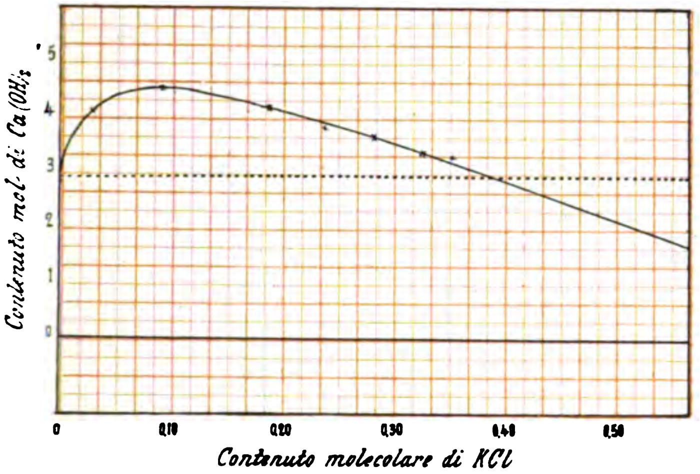
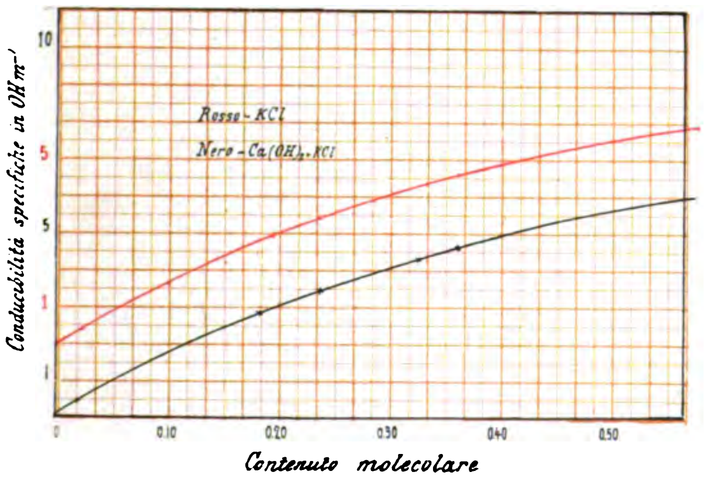


Fig. II.
Conduc. della sol. di KCl e della sol. mista di KCl + Ca(OH)$_2$.



Lit. A. Serino - Napoli

Fig. III
Infl. di solub. del NH_4Cl sul $BaCO_3$

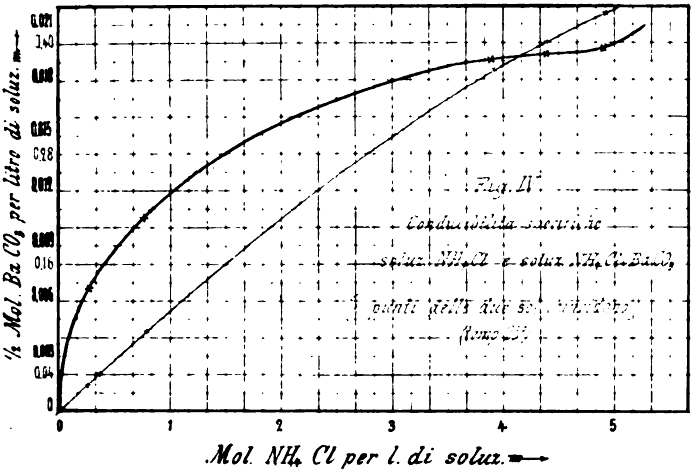


Fig. V.
Infl. di solub. esplicata dal NH_4Cl sul $BaCO_3$

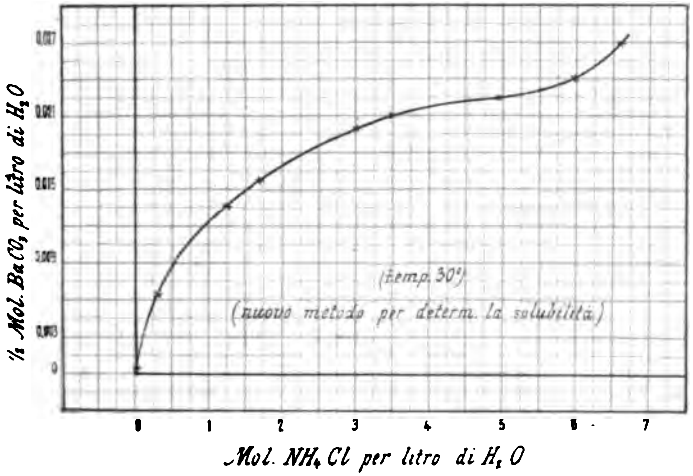


Fig. VI

Infl. reciproche espl. dal $BaCO_3$ sul NH_4Cl

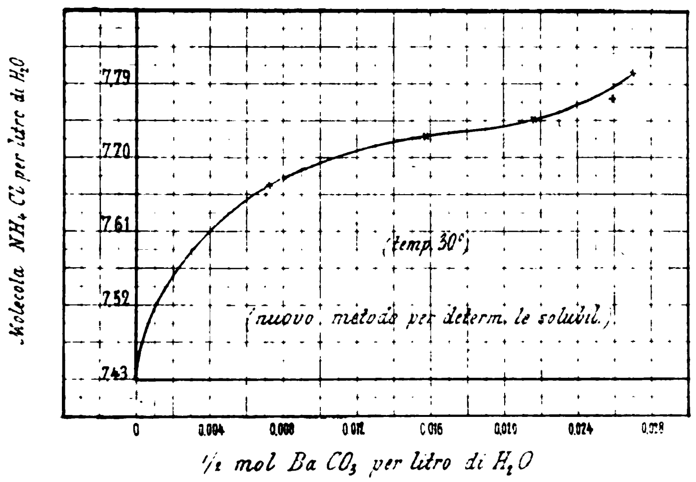
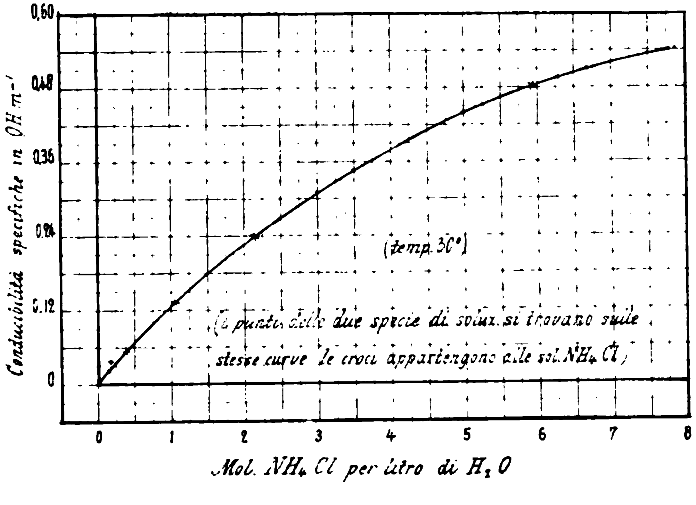


Fig. VII

Conduc. specifiche delle soluz. $NH_4Cl + BaCo_3$



gura II si vede che le conducibilità delle soluzioni miste possono essere considerate come risultanti dalla somma delle conducibilità della soluzione satura della sostanza influenzata più quella della soluzione della sostanza influenzante; ciò indica un fatto molto interessante e cioè che la nuova sostanza entrata in soluzione, o la sostanza espulsa dalla soluzione per l'influenza di solubilità, non hanno partecipato alla formazione o alla distruzione di molecole elettriche. Questa a noi sembra un'importante deduzione, ma non possiamo vagliarne per adesso tutta l'importanza teorica.

CONCLUSIONI.

1. Nel presente lavoro si sono studiate le influenze di solubilità esercitate dal cloruro potassico sull'idrato di calcio e si sono anche studiate le influenze reciproche di solubilità fra carbonato di bario e cloruro ammonico; e tali studii a differenza di quelli finora fatti hanno considerato il fenomeno in tutta la sua integrità: dalle soluzioni diluite a quelle sature.

2. La influenza esercitata dal $BaCO_3$ sul NH_4Cl è stata possibile a studiarsi mercè di un nuovo sistema per determinare le solubilità: tale sistema ha una discreta esattezza, non inferiore a molte pratiche analitiche ed è applicabile allo studio di influenze di solubilità su sostanze non dosabili con i metodi ordinarii.

3. Si è studiata contemporaneamente la conducibilità delle soluzioni miste e quelle delle soluzioni dei sali influenzanti: ma il confronto, tra i dati di solubilità e quelli di conducibilità non porta ancora ad alcuna considerazione teorica.

4. Consideriamo come uno dei dati principali del presente lavoro il fatto, che si sono potute ottenere per il $BaCO_3$ ed il NH_4Cl due curve intere reciproche: la reciprocità studiata dal Rothmund e dal Riedel si limita ad un sol punto, quello della soluzione satura.

5. Circa la interpretazione teorica del fenomeno, ci riportiamo a ciò che abbiamo detto nell'introduzione e, seguendo il Levin (Cfr. Zeit., 55, 530), noi riteniamo che non è possibile per adesso spiegarlo in alcun modo servendoci delle teorie dominanti, fino a che non si troverà un metodo per conoscere esattamente le concentrazioni degli ioni e delle molecole neutre.

È indubitato peraltro, dal lato qualitativo, che, le influenze di

solubilità sono completamente dominate dagli ioni (fra anelettrositi non vi è alcuna influenza possibile).

Noi crediamo che gli ioni influenzano in un doppio modo la solubilità; da una parte, nelle concentrazioni minime danno luogo ad uno scambio chimico che obbedisce, nel caso limite, alle leggi del Nernst e del Noyes; e che, dall'altra parte, nelle concentrazioni maggiori, la quantità degli ioni presenti ha una positiva influenza sulle molecole neutrali, sulle quali esercita un'azione espulsiva. Tenendo per guida tale modo di vedere, ci ripromettiamo di continuare lo studio di tale argomento, che si riconnette alle questioni più essenziali della moderna chimica generale, e che merita uno studio molto più profondo ed esteso, di quello che non abbiamo potuto fare.

Napoli, Istituto Chimico della R. Università, Luglio 1907.

Sopra nuovi prodotti di riduzione dell'artemisina.

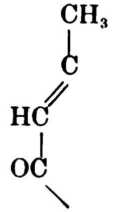
Nota di P. BERTOLO.

In una Nota di E. Rimini « Sui prodotti di ossidazione dell'artemisina » comunicata alla Società Chimica di Roma nella seduta del 12 gennaio, si afferma che le ricerche finora eseguite sull'artemisina *non dimostrano in modo sufficiente ed inconfutabile che in essa è contenuto lo stesso nucleo fondamentale della santonina, e che il modo più razionale per dimostrare l'analogia fra la santonina e l'artemisina e la vera costituzione di questa, sia quello di operare l'ossidazione metodica e progressiva, demolendone gradualmente la molecola*, appunto come hanno operato recentemente Angeli e Marino per la santonina.

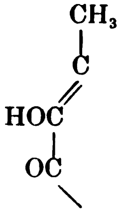
L'A. annunzia di avere ottenuto come primo prodotto di ossidazione, un acido bibasico dalla formola $C_{15}H_{20}O_7$, che crede con tutta probabilità identico a quello ottenuto da Angeli e Marino [1] per simile trattamento della santonina.

[1] Angeli e Marino, Ricerche sopra l'acido santoninico; Atti R. Accademia Lincei, 1907.

Per spiegare questo unico fatto, non ancora dimostrato con certezza, l'A. crede fin da ora *necessario ammettere che i nuclei fondamentali della santonina e dell'artemisina siano identici e che il supposto ossidrile dell'artemisina occupi la stessa posizione che ha l'atomo d'idrogeno nella santonina:*



santonina



artemisina

Prendendo occasione di questa mia breve comunicazione sopra nuovi prodotti ottenuti dall'artemisina mi permetto fare alcune considerazioni riguardo a quanto ho riportato sopra della Nota di Rimini.

Fin dal principio delle mie ricerche sull'artemisina, parte del programma da svolgere propostomi fu anche quello di provare l'azione degli ossidanti su di e sa: però credetti più opportuno iniziare le ricerche sottoponendola prima all'azione dei diversi agenti riduttori e idrolizzanti, allo scopo di osservare il suo comportamento e stabilire le relazioni che essa ha con la santonina, e più ancora con la speranza di potere eliminare l'atomo di ossigeno che essa contiene in più, ed ottenere o la santonina direttamente o qualche suo derivato già noto.

Il problema però si è assai complicato inquantochè, per azione dei diversi agenti sull'artemisina, si sono ottenuti ben altri composti di quelli che io prevedevo, composti che in parte sono stati già studiati e in parte trovansi ancora in corso di studio.

In ogni modo dalle sole ricerche finora eseguite si può dedurre che sebbene il comportamento dell'artemisina verso alcuni agenti chimici sia diverso da quello della santonina, pure risulta chiaramente dimostrato che essa contiene lo stesso nucleo fondamentale della santonina.

Infatti per riduzione con acido cloridrico e cloruro stannoso (1),

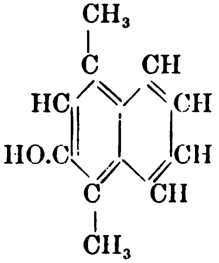
(1) P. Bertolo, Riduzione dell'artemisina con cloruro stannoso; Rend. Accademia Lincei (1902), Vol. XI, Ser. V, fasc. 2°.

l'artemisina perde un atomo di ossigeno e dà luogo ad un composto

$$C_{15}H_{18}O_3$$

la cui composizione centesimale corrisponde a quella della santonina e il suo comportamento è in gran parte simile a quello di una desmotroposantonina.

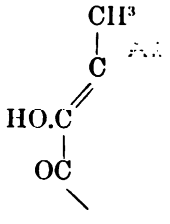
Questo composto per azione della potassa fondente, si decompone al pari delle desmotroposantonine scindendosi in p-dimetilnaftolo e acido propionico



$$+ CH_3 - CH_2 - COOH$$

Tale fatto credo possa bastare per dimostrare in modo suficiente e inconfutabile che nell'artemisina è contenuto lo stesso nucleo fondamentale della santonina, legato col radicale dell'acido propionico.

Mi permetto inoltre far rilevare che la posizione dell'ossigeno nello schema assegnato dal Rimini all'artemisina



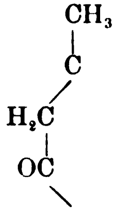
non è accettabile per le seguenti considerazioni:

1° L'artemisina non produce alcun derivato acetilico nè benzoilico e quindi non contiene OH di natura alcoolica o fenica.

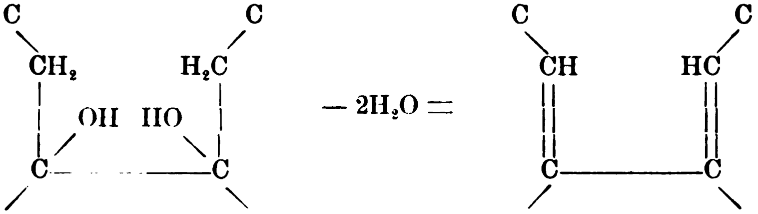
2° L'artemisina sottoposta alla riduzione con polvere di zinco e acido acetico produce un *deidropinacone* (1), composto che, per analogia di quello che si genera per ugual trattamento dalla san-

(1) Bertolo e Ranfaldi, Sopra due deidropinaconi dell'artemisina; Gazz. chim. ital., Vol. XXXV, p. II (1905).

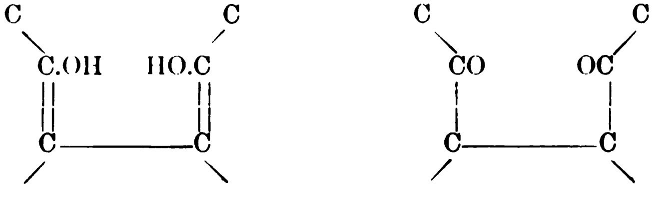
tonina, fu chiamato *artemisone*. Questo conserva ancora l'atomo di ossigeno in più, e può considerarsi come un *ossisantonone*. La formazione di tale composto fa prevedere nella molecola dell'artemisina, l'esistenza del gruppo - CO chetonico vicino ad un gruppo — CH_2 metilenico:



poichè, nel processo di riduzione, il gruppo CO trasformasi prima in — C.OH, mentre si stabilisce il legame pinaconico, eliminandosi acqua con un idrogeno del — CH_2 vicino



Ora questo composto non si potrebbe originare con l'aggruppamento supposto dal Rimini, o per lo meno ne dovrebbe risultare un pinacone contenente ancora l'OH fenico o un — CO chetonico, secondo i due seguenti schemi:



Però è stato dimostrato che l'artemisone ottenuto, pur conservando l'atomo di ossigeno della sostanza madre, non contiene — OH fenico nè CO cetonico, poichè non reagisce con l'idrossilamina nè con la fenilidrazina e nemmeno dá alcun derivato acetilico. Quindi il sopra esposto schema di Rimini, che anch'io in principio delle mie ricerche sull'artemisina avevo per poco supposto, bisogna ritenerlo inammissibile, perchè non trova finora alcun appoggio.

Continuando le ricerche sempre sul comportamento dei diversi agenti riduttori sull'artemisina, ho potuto ottenere nuovi prodotti, diversi da quelli finora conosciuti, e che pare abbiano grande importanza per la determinazione della formola di costituzione dell'artemisina.

Per riduzione con acido iodidrico e fosforo rosso, si ottiene con ottimo rendimento, un acido cristallizzabile anche dall'acqua bollente in bellissimi aghi lucenti, alquanto somigliante all'acido artemisinico, ottenuto per azione dell'acido cloridrico [1]; però diverso nei caratteri di solubilità e nel punto di fusione (98°-99°).

Riducendo l'artemisina con amalgama di sodio si ottiene, con rendimento quasi quantitativo, un'altra sostanza di natura acida, che, cristallizzata dall'acido acetico, fonde a 170°. Di essa ho preparato anche l'etere etilico.

Riducendo l'artemisina con idrato cromoso si ottiene, con scarso rendimento, una sostanza che conserva ancora il legame lattonico e un —CO cetonico e che ha il punto di fusione uguale a quello della santonina (170°). Parimente ingiallisce alla luce e dà la nota colorazione violetta con acido solforico e cloruro ferrico.

La medesima sostanza si origina anche con idrato ferroso, ma con più piccolo rendimento e assai più lentamente.

Ho tentato inoltre la riduzione con sodio metallico in soluzione alcoolica (metodo di Ladenburg), ma pare che con questo metodo l'artemisina rimanga inalterata.

Per riduzione con acido cloridrico e polvere di zinco non si è ottenuto alcun prodotto definito, ma sostanze resinose e non cristallizzabili.

Finalmente ho intrapreso la riduzione dell'ossima e dell'idrazone dell'artemisina nella speranza di potere ottenere o l'iposantonina direttamente, o un derivato del tipo iposantonina. Però dall'ossima non ho potuto finora ottenere alcun composto definito, mentre riducendo l'idrazone con amalgama di sodio si è potuto separare una sostanza che ha comportamento acido, che, cristallizzata dall'acido acetico diluito, fonde a 116° e che ancora con-

[1] P. Bertolo, Azione dell'acido cloridrico sull'artemisina; Rend. Acc. Lincei (1903), Vol. XII, Serie V, fasc. 7°.

tiene azoto. Questo singolare comportamento ha richiamato molto la mia attenzione e ha fermato attualmente il mio studio.

Su ciò spero prossimamente comunicare i risultati, ed in seguito completare le esperienze sui prodotti di riduzione direttamente ottenuti dall'artemisina.

I veri tannati di chinina.
(Risposta alla Nota del Dott. Muraro).
Nota II di P. BIGINELLI.

(Giunta il 26 febbraio 1908).

Lo scopo principale della prima Nota [1] sopra *i veri e falsi tannati di chinina* è stato quello di dimostrare come tutti i tannati che si trovavano allora in commercio e che venivano preparati secondo le prescrizioni della maggior parte dei trattati di chimica farmaceutica e delle farmacopee, non fossero dei tannati veri di chinina, ma dei pseudo-tannati e precisamente dei sali di chinina, generalmente solfati e bisolfati, congiunti con acido tannico in maggiore o minore quantità. Dimostrai perciò come questi pseudo-tannati, spesso diversi a seconda del metodo di preparazione, tutti ritenessero parte delle proprietà dei sali di chinina con cui venivano preparati, tanto che i pseudo-tannati provenienti dal bicloridrato di chinina sono tutti solubilissimi nell'acqua.

Spiegai ancora con parecchi esempi, come nelle condizioni di preparazioni indicate nei suddetti trattati, fosse impossibile ottenere dei veri tannati di chinina, perchè l'acido tannico non è capace di spostare gli acidi minerali, come gli acidi solforico e cloridrico, dalla loro combinazione con la chinina. Descrissi infine i tipi principali dei pseudo-tannati che si possono ottenere in diverse condizioni, i quali si possono rappresentare con la formola generale seguente:

$$(\text{Sale di chinina})^{1\text{-}15},(C^{14}H^{10}O^{9})^{5},xH^{2}O.$$

Con tale formula schematica intendo precisamente indicare come tutti i falsi tannati di chinina siano costituiti da un nucleo

[1] Gazz. chim. ital., XXXVII, p. II, pag. 205.

tannino ($5C^{14}H^{10}O^{9}$) unito ad una o più molecole di sale di chinina (solfato, cloridrato, bisolfato, bicloridrato) con un numero variabile di molecole di acqua.

Allo scopo più che altro di mettere a confronto con questi falsi tannati di chinina, descritti dalla maggior parte dei tratta i di chimica farmaceutica come tannati veri e a cui venivano con approssimazione attribuite una delle due formule seguenti:

$$C^{20}H^{24}N^{2}O^{2},3C^{14}H^{10}O^{9} \quad e \quad C^{20}H^{24}N^{2}O^{2},2C^{14}H^{10}O^{9}$$

ho voluto preparare i tannati veri di chinina corrispondenti alle succitate formule per azione diretta delle due soluzioni di chinina e di acido tannico. Di più preparai il tannato monochininico monotannico $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2},C^{14}H^{10}O^{9}$.

Per ultimo mostrai come si potesse passare dall'uno all'altro dei tannati citati con una certa facilità e precisamente da quest'ultimo ai due primi mediante aggiunta della quantità corrispondente di acido tannico in soluzione acquosa; viceversa dimostrai come dal primo si potesse passare al secondo per eliminazione di acido tannico.

Il Dott. Muraro ha letto nella seduta della Società chimica di Milano del 14 dicembre 1907 una Nota che è stata anche pubblicata in riassunto sulla Chemiker-Zeitung del 1° febbraio 1908 e per intero pubblicata negli Atti del Reale Istituto Veneto di scienze, lettere ed arti, tomo LXVII, parte II, e nell'ultimo numero della Gazzetta chimica [1] intitolata: *Solubilità dei veri e falsi tannati di chinina.*

Essa riguarda essenzialmente la solubilità in acqua a 37° e in acido cloridrico all'1 e 3 °/₀₀ di due tannati veri e di un falso o pseudo-tannato di chinina.

In tale pubblicazione ho riscontrato alcune inesattezze specialmente nella parte che riguarda la solubilità dei tannati veri; ho creduto perciò mio dovere richiamare con la presente pubblicazione l'attenzione del su nominato Dottore e far rilevare i fenomeni che accompagnano quelle determinazioni sia in soluzioni acquose come in soluzioni acide per acido cloridrico, passati inosservati dall'Autore, ed a chiarire meglio il comportamento degli

(1) Gazz. chim. ital., XXXVIII, p. I, pag. 427.

stessi tannati in presenza di acqua e alcool che ho appena accennato nella mia prima pubblicazione [1].

Dividerò per maggior chiarezza questo mio lavoro in quattro parti: nella prima tratterò del comportamento dei tannati veri in presenza di acidi minerali e precisamente di acido cloridrico diluito; nella seconda parte dimostrerò il comportamento degli stessi tannati con un acido organico (acido acetico); nella terza parte spiegherò il comportamento con l'acqua e con l'alcool, e finalmente nella quarta dirò della composizione di alcuni tannati veri di talune farmacopee e il modo di riconoscerli e distinguerli dai pseudo-tannati.

PARTE I.

Comportamento dei tannati veri con acido cloridrico 3 $^0/_{00}$.

Il dott. Muraro ha studiato la solubilità in detta soluzione di due tannati veri che sono, l'uno il tannato basico o monochininico-mònotannico da me descritto con due e tre molecole di acqua, cioè il composto colla formula $C^{20}H^{24}N^2O^2,C^{24}H^{20}O^9$ [2] e l'altro è il tannato proposto da circa sei mesi per combattere le febbri malariche dal Dott. Carlo Martinotti della Farmacia centrale militare di Torino, addetto alla preparazione del chinino di Stato, che lui suole chiamare *sesquitannato di chinina*, ed a cui attribuisce approssimativamente la formula seguente:

$$(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2,(C^{14}H^{10}O^9)^3 \quad (^3).$$

Il falso tannato studiato dal Dott. Muraro è uno di quelli derivati del bisolfato di chinina e che ho descritto con 20, 25 e 30 molecole di acqua della formula seguente:

$$(C^{20}H^{24}N^2O^2\,,H^2SO^4)^2,(C^{14}H^{10}O^9)^5 \quad (^4).$$

[1] Gazz. chim. ital., (l. c.) pag. 212.

[2] Gazz. chim. ital., (l. c.) pag. 219.

[3] Questo composto che ho sempre ritenuto come una miscela di parti eguali di tannato monochininico-monotannico e di tannato monochininico-ditannico, anche perchè la quantità di acqua che contiene corrisponde quasi esattamente alla somma di quella dei due tannati citati, devo ora confessare, per quello che dirò avanti, che esso, pur essendo scindibile in due tannati diversi, si può ottenere in diverse condizioni.

[4] Gazz. chim. ital, (l. c.) pag. 215, 216.

Alle prove di solubilità l'Autore trova « *che i tannati veri non si disciolgono nell'acqua a 37°, ma nelle soluzioni cloridriche all'1 e 3 °/₀₀; che si disciolgono in quantità non inferiori a quelle richieste per formare la quantità di bicloridrato di chinina corrispondente all'acido cloridrico adoperato* ». Soggiunge il Dott. Muraro: « *Evidentemente l'acido cloridrico sposta da detti composti l'acido tannico e porta in soluzione la chinina quasi esclusivamente sotto forma di bicloridrato* ». Aggiunge ancora: « *Il comportamento dei due sali rispetto a detti solventi è identico e la loro solubilità molto approssimativamente eguale* ».

Devo supporre che al Dott. Muraro sia passato inosservato uno dei punti principali della mia pubblicazione e precisamente il Cap. VII cioè quello in cui indico di mettere a reagire sopra il tannato basico o tannato monochininico-monotannico l'acido solforico diluito ed a freddo, e ciò allo scopo di dimostrare che l'acido tannico reagendo sopra un sale di chinina ad acido minerale non può formare un vero tannato, perchè non è capace di spostare l'acido minerale dalla combinazione con la chinina, ma che al contrario l'acido minerale è capace di spostare l'acido tannico dalle sue combinazioni con la chinina medesima.

Ho ragione di credere che il Dott. Muraro non abbia letto tale capitolo, perchè sopra l'azione degli acidi minerali diluiti, come il solforico ed il cloridrico, sopra i tannati di chinina veri, non avrebbe fatte sue delle conclusioni che sono *stampate e dimostrate* [1] e non avrebbe fatte delle asserzioni, come alcune di quelle sopracitate, che non sono completamente conformi a verità.

Mi spiegherò descrivendo una delle cosidette determinazioni di solubilità dei tannati veri, citati dal Dott. Muraro, in acido cloridrico al 3 °/₀₀. Tralascio quella determinata con acido cloridrico all'1 °/₀₀ che, per quello che andrò dicendo circa l'andamento, ho ragione di ritenerla quasi una ripetizione della precedente.

AZIONE DELL'ACIDO CLORIDRICO 3 °/₀₀ IN PICCOLE PROPORZIONI.

a) *Sopra il tannato monochininico-monotannico* ($C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^{14}H^{10}O^9$). — Ho trattato in un bicchiere gr. 15 di tannato polverizzato con cc. 250 di soluzione cloridrica 3 °/₀₀.

(1) Gazz. chim. ital. (l. c.), pag. 221, 222, 225.

Le proporzioni fra tannato ed acido cloridrico adoperate sono approssimativamente di una molecola di chinina del tannato monochininico-monotannico per una molecola di acido cloridrico.

Agitando la miscela tanto alla temperatura ordinaria, che a 37° non si ottiene una soluzione limpida, ma una massa sospesa in un liquido che rende lattescente; come tale passa anche attraverso al filtro. Col riposo gran parte della parte sospesa si deposita ed il liquido permane lattescente anche dopo cinque giorni. Se dopo questo tempo esso si decanta e si riscalda verso 37°-40° allora si fa limpido e con l'evaporazione completa a bagno-maria si ottiene una sostanza di colore giallo-scuro oleosa che nel vuoto si fa solida e decisamente gialla. Questa sostanza, che complessivamente pesava gr. 4 circa,s ottoposta all'analisi ha dato i seguenti risultati:

gr. 3,4637 di sostanza seccata nel vuoto hanno dato gr. 2,2046 di chinina anidra e gr. 1,7102 di cloruro di argento; da cui si ricava per cento parti:

Chinina 63,64 Ac. cloridrico 12,55

Questi risultati portano alla formula di un pseudo-tannato di chinina derivato dal bicloridrato di chinina, la quale, con una certa approssimazione, potrebbe essere la presente: $(C^{20}H^{24}N^{2}O^{2},2HCl)^{15}.(C^{14}H^{10}O^{9})^{5}$ per la quale si calcola per cento parti:

Chinina 64,24 Ac. cloridrico 14,47 (1)

Il residuo rimasto in fondo al vaso e dal quale per decantazione si è separata la soluzione del composto precedente, venne compresso prima fra carta da filtro e poi fatto seccare all'aria e analizzato. Premetto che tale residuo non aveva più il colore biancastro del tannato adoperato, ma si era fatto di un colore più giallo.

Gr. 3,5486 di tale residuo tenuto nel vuoto sopra acido solforico ha perduto gr. 0,386 di peso e ha dato gr. 1,0846 di chinina anidra e gr. 0,448 di cloruro di argento; da cui si ricava per cento parti:

(1) La forte differenza nella percentuale di acido cloridrico fra il trovato e il calcolato dipende da ciò che il composto si idrolizza in parte e coll'evaporazione della sua soluzione acquosa perde una parte di acido cloridrico.

Acqua	10,87	Chinina	30,56	Ac. cloridrico	—
Composto anidro		»	34,29	»	3,60

Questi risultati portano pure essi a quelli di uno pseudo tannato di chinina derivato dal cloridrato di chinina colla formula approssimativa seguente: $(C^{20}H^{24}N^2O^2,HCl)^3$, $(C^{14}H^{10}O^9)^5,20H^2O$ per la quale si calcola per cento parti:

Acqua	11,79	Chinina	31,85	Ac. cloridrico	3,58
Composto anidro		»	36,11	»	4,06

b) Sopra il tannato bichininico-tritannico $\{(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2, (C^{14}H^{10}O^9)^3\}$. — Ho trattato in un bicchiere gr. 16 di tannato polverizzato con cc. 250 di soluzione cloridrica 3 $^0/_{00}$.

Anche in questo caso le proporzioni adoperate fra tannato ed acido cloridrico furono approssimativamente di una molecola di chinina del tannato per una molecola di acido cloridrico.

La miscela si comportò apparentemente quasi nello stesso modo di quella ottenuta col tannato monochininico. Solo il liquido lattescente soprastante al residuo che si era depositato col riposo tendeva a farsi limpido prima, ma completamente non si ottenne neppure dopo cinque giorni. Anche in questo caso si è decantato il liquido lattescente che col calore si fece completamente limpido e si fece evaporare a bagno-maria. Si ottenne anche qui un residuo sciropposo giallo-scuro che nel vuoto sopra acido solforico si fece solido e prese un colore giallo. Questo residuo, che pesava circa gr. 8,4 venne pure analizzato.

Gr. 3,6764 di composto seccato nel vuoto hanno fornito gr. 1,4828 di chinina secca e gr. 1,2372 di cloruro di argento; da cui si ricava per cento parti:

Chinina 40,33 Acido cloridrico 8,56

Questi risultati portano alla formula di un falso tannato derivato dal bicloridrato di chinina e con la formula $(C^{20}H^{24}N^2O^2,2HCl)^4 . (C^{14}H^{10}O^9)^5$ per la quale si calcola per cento parti:

Chinina 40,52 Acido cloridrico 9,14 (1)

La sostanza depostasi in fondo al bicchiere e da cui si è se-

(1) Vedi osservazione precedente.

parata la soluzione della sostanza precedente, venne compressa fra carta da filtro e quindi seccata all'aria come si è fatto per quella ottenuta col tannato monochininico-monotannico. Questa sostanza che complessivamente pesava circa gr. 7, all'analisi ha dato i seguenti risultati:

gr. 3,845 di sost. seccata nel vuoto sopra acido solforico hanno perduto gr. 0,4458 di peso e hanno dato gr. 1,1797 di chinina anidra e gr. 0,440 di cloruro di argento; da cui si ricava per cento parti:

Acqua	11,59	Chinina	30,66	Ac. cloridrico	-
Composto secco		»	34,69	»	3,29

Questi risultati portano pur essi a quelli di un pseudo tannato di chinina identico a quello che nelle stesse condizioni si è ottenuto col tannato monochininico-monotannico e quindi con la stessa formula $(C^{20}H^{24}N^2O^2, HCl)^3 . (C^{14}H^{10}O^9)^5, 20H^2O$ per la quale si calcola:

Acqua	11,79	Chinina	31,85	Ac. cloridrico	3,58
Composto secco		»	36,11	»	4,06

Azione dell'acido cloridrico 3 $^0/_{00}$ in quantità per la dissoluzione dei tannati

Quando le stesse quantità sopra riportate dei due tannati si trattano rispettivamente con una quantità doppia di soluzione cloridrica 3 $^0/_{00}$, cioè con cc. 500, si ottiene anche a freddo in ambo i casi una soluzione giallo-scura perfettamente limpida. In questo caso le proporzioni fra tannato ed acido cloridrico erano approssimativamente di una molecola di chinina del tannato per due molecole di ac. cloridrico.

Giova osservare che anche aggiungendo la soluzione cloridrica a poco a poco e sempre agitando, non si ottiene soluzione completa dei tannati se non quando si è quasi totalmente aggiunta la soluzione cloridrica indicata, vale a dire finchè il falso tannato che si forma sia tutto di quelli derivati dal bicloridrato di chinina.

Evaporando le due soluzioni a bagno-maria fino a ridurle a piccolo volume, si ottennero due residui sciropposi, densi, di colore giallo-scuro quasi identici, che nel vuoto si solidificarono prendendo una tinta decisamente gialla.

Questi due residui vennero entrambi sottoposti all'analisi.

a) Derivato dal tannato monochininico-monotannico.

Gr. 3,0996 di sostanza seccata nel vuoto ha dato gr. 1,2534 di chinina anidra e gr. 1,1024 di cloruro di argento; da cui si ricava per cento parti:

Chinina 40,43 Ac. cloridrico 9,04

Questi risultati portano alla formula di un falso tannato derivato dal bicloridrato di chinina $(C^{20}H^{24}N^2O^2, 2HCl)^4 . (C^{14}H^{10}O^9)^5$ per la quale si calcola per cento parti:

Chinina 40,52 Ac. cloridrico 9,14

La formazione di un tale composto per l'azione dell'acido cloridrico 3 ‰ sopra il tannato monochininico-monotannico dimostra che nelle condizioni di operazione sopra indicate deve essere avvenuta la reazione seguente:

$$5(C^{20}H^{24}N^2O^2,C^{14}H^{10}O^9) + 10HCl =$$
$$= (C^{20}H^{24}N^2O^2,2HCl)^4 , (C^{14}H^{10}O^9)^5 + C^{20}H^{24}N^2O^2,2HCl$$

b) *Derivato dal tannato bichininico-tritannico.*

Gr. 3,8515 di sostanza seccata nel vuoto hanno fornito gr. 1,3484 di chinina anidra e gr. 1,172 di cloruro di argento; da cui si ricava per cento parti

Chinina 35,00 Ac. cloridrico 7,74

Questi risultati portano pure essi alla formula di un falso tannato di chinina derivato dal bicloridrato di chinina, ma diverso dal precedente e colla formula seg.: $(C^{20}H^{24}N^2O^2,2HCl)^3.(C^{14}H^{10}O^9)^5$ per la quale si calcola:

Chinina 34,70 Ac. cloridrico 7,81

La formazione di questo falso tannato dimostra che nell'azione della stessa quantità di acido cloridrico sopra questo secondo tannato deve essere avvenuta quest'altra reazione:

$$5 \{ (C^{20}H^{24}N^2O^2)^2 . (C^{14}H^{10}O^9)^3 \} + 20HCl =$$
$$= 3 \{ (C^{20}H^{24}N^2O^2,2HCl)^3 . (C^{14}H^{10}O^9)^5 \} + C^{20}H^{24}N^2O^2,2HCl$$

PARTE II.

Azione dell'acido acetico sopra i veri tannati di chinina.

Un esempio molto dimostrativo che il Dott. Muraro troverà ancora nella mia pubblicazione ([1]) e che aveva lo scopo di dimostrare come fra i tannati più ricchi di acido tannico precipitabili e solidi che si potevano ottenere per addizione di acido tannico al tannato monochininico-monotannico, non si potesse andare oltre a quello indicato dalla seguente reazione:

$$C^{20}H^{24}N^{2}O^{2},C^{14}H^{10}O^{9} + 2C^{14}H^{10}O^{9} = C^{20}H^{24}N^{2}O^{2},3C^{14}H^{10}O^{9}$$

cioè al tannato monochininico-tritannico, studiai l'azione dell'acido acetico diluito in eccesso sopra lo stesso tannato monochininico-monotannico.

Trovai che mediante tale trattamento a freddo si addizionano al tannato monochininico-monotannico due molecole di acido acetico e si ottiene precisamente il composto:

$$C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}, C^{14}H^{10}O^{9}, 2C^{2}H^{4}O$$

Quindi l'acido acetico in eccesso sotto questo riguardo si comporta come l'acido tannico.

Questo esempio serve pure a dimostrare come gli acidi organici agendo sopra i tannati di chinina veri, si comportino diversamente dagli acidi minerali cloridrico e solforico, nel senso che mentre questi scacciano l'acido tannico dalle combinazioni con la chinina e lo sostituiscono, quelli invece si addizionano come fa l'acido tannico, per formare composti della stessa natura, ma per l'acido acetico di composizione meno stabile. Difatti il tannato-biacetato di chinina lasciato all'aria manda continuamente odore di acido acetico.

Conclusione. — I risultati ottenuti per l'azione degli acidi cloridrico e acetico sopra alcuni veri tannati di chinina dimostrano:

1° Che l'acido cloridrico a contatto dei veri tannati di chinina *forma dei pseudo o falsi tannati* precisamente nello stesso modo come ho dimostrato per l'acido solforico diluito ([2]) cioè spostando in una prima fase l'acido tannico dalla sua combinazione

([1]) Gazz. chim. ital., l. c., pag. 212.
([2]) Gazz. chim. ital., (l. c.) pag. 221, 222.

con la chinina e, come sale di chinina, unendosi poi all'acido tannico spostato;

2° che sono dei pseudo o falsi tannati tanto il residuo che rimane indisciolto (derivato dal cloridrato di chinina) quanto la parte che si discioglie (derivati dal bicloridrato di chinina);

3° che la natura del falso tannato che si forma e rimane indisciolto in fondo al vaso, è indipendente da quella del vero tannato adoperato; al contrario il falso tannato che si discioglie, perchè derivato dal bicloridrato di chinina, dipende in parte dalla natura del tannato vero che si mette a contatto della soluzione cloridrica;

4° che perciò non è perfettamente esatto, come asserisce il Dott. Muraro, che l'acido cloridrico porta in soluzione la chinina quasi esclusivamente allo stato di bicloridrato, ma più precisamente bisognerà dire che la porta in soluzione allo stato di falso tannato derivato dal bicloridrato il quale varia con la natura del vero tannato messo a reagire;

5° che non è esatto dire, che i veri tannati si disciolgono in quantità non inferiori a quelle richieste per formare la quantità di bicloridrato di chinina corrispondente all'acido cloridrico adoperato, poichè la quantità che si discioglie dipende, come si è visto, dalla quantità del falso tannato insolubile, derivato dal cloridrato, che si può formare. Percui quando due quantità eguali di due veri tannati di chinina si trattano con una determinata quantità di ac. cloridrico diluito ma superiore a quella necessaria per formare con la chinina in essi esistente del semplice cloridrato, si discioglierà di più di quel tannato la cui percentuale di chinina sarà minore, perchè si potrà formare una quantità maggiore del falso tannato derivato dal bicloridrato di chinina;

6° che non è neppure esatto dire, che il comportamento dei due tannati rispetto a detti solventi sia identico, e la loro solubilità molto approssimativamente eguale. Per quello che si è detto avanti, uguale comportamento si verifica soltanto e qualitativamente riguardo ai falsi tannati insolubili che si formano, ma non per quelli che passano in soluzione come derivato del bicloridrato, che sono diversi;

7° che l'azione dell'acido cloridrico diluito sopra i veri tannati di chinina, in quantità minore di quella necessaria per formare tutto bicloridrato di chinina colla chinina del tannato ado-

perato, si può dividere quasi in due tempi; in un primo avverrebbe la completa formazione di un falso tannato derivato dal cloridrato pochissimo solubile, in un secondo tempo, l'eccesso di acido cloridrico trasforma una parte corrispondente del falso tannato derivato dal cloridrato in quello derivato dal bicloridrato che è molto solubile;

8° che l'acido cloridrico diluito discioglie tutti e completamente i tannati veri, quando sopra di essi si fa agire in quantità tale da formare con la chinina tutto bicloridrato di chinina, e che in ogni caso si formano dei pseudo-tannati da esso derivati, la cui costituzione dipende dalla quantità di acido tannico che contiene il vero tannato adoperato;

9° che per l'azione dell'acido cloridrico diluito sopra i tannati veri si potrà ottenere una serie di pseudo-tannati corrispondenti precisamente come avviene per l'acido solforico diluito, tutti derivati o dal bicloridrato di chinina e quindi tutti solubili in acqua, oppure derivati dal cloridrato di chinina e quindi poco solubili e idrolizzabili;

10° che le soluzioni degli acidi organici, come per esempio quella dell'acido acetico, agiscono sopra i tannati veri allo stesso modo come fa la soluzione di acido tannico, cioè addizionandosi l'acido al tannato di chinina;

11° che nell'azione marcata dell'acido cloridrico diluito sopra la solubilità dei tannati veri di chinina, il clinico ha un mezzo facile per ottenere un'effetto pronto anche dai tannati, somministrando cioè dopo un'ingestione di tannato di chinina una limonata cloridrica.

PARTE III.

Comportanento dei tannati veri con l'acqua e con l'alcool.

Il Dott. Muraro nel suo studio sulla solubilità dei veri tannati nell'acqua a 37°, trova che essi non si disciolgono, ma invece si accorge che i due tannati veri da lui studiati tendono a liberare acido tannico per trasformarsi in tannati più basici. Asserisce che i due tannati non si disciolgono basandosi unicamente sopra determinazioni di chinina, con risultato negativo, fatte per via volumetrica in presenza dell'indicatore *ematossilina;* afferma invece la presenza di acido tannico libero esclusivamente per la colorazione

rosso-bruna che il liquido, pur rimanendo limpido, assume per il trattamento con idrato sodico.

Mi dispiace di dover dire al Dott. Muraro che tali asserzioni non sono completamente esatte, poichè è vero che l'acqua mette in libertà della chinina e passa quindi in soluzione della chinina e dell'acido tannico, per il fenomeno di idrolizzazione a cui vanno soggetti i principali sali di chinina, ma passa pure in soluzione una parte di chinina allo stato di tannato meno ricco in alcaloide di quello adoperato.

A questo proposito devo ancora aggiungere che non è neppure esatto quello che dicono i signori P. Goupil et L. Broquin nel loro trattato [1] a pag. 293 ove nelle *reazioni d'identità* del tannato di chinina si trova scritto che « *una piccola parte da assaggiare messa in soluzione nell'acqua si decompone in tannino e chinina* », perchè agitata la soluzione con etere la sostanza abbandona la chinina all'etere, perchè l'acqua madre trattata con percloruro di ferro precipita in nero per l'acido tannico.

Per convincersi di quanto ho detto il Dott. Muraro non deve far altro che ripetere una delle sue determinazioni di solubilità del tannato monochininico-monotannico in acqua e poi sbattere con etere solforico tanto il residuo di tannato che rimane indisciolto quanto il liquido filtrato. Troverà che l'etere asporterà chinina in piccola quantità in entrambi i casi, ma non basta. Se lo stesso liquido dopo esaurito con etere lo tratta una seconda volta con lo stesso etere, dopo averlo fortemente alcalinizzato con soda o potassa caustica, troverà che l'etere asporta altra piccola quantità di chinina che non poteva più essere libera, ma che necessariamente deve provenire da un tannato che si trovava disciolto nel liquido stesso.

La colorazione rosso-bruna del liquido, che produce la soda o potassa caustica in questo caso, indica non solo la presenza di acido tannico come dice il Dott. Muraro, ma indica pure la provenienza della maggior parte della chinina disciolta, cioè un tannato.

Una soluzione diluita di soda o di potassa caustica si comporta quasi nello stesso modo tanto con una soluzione di acido tannico puro come con quella di un tannato di chinina, siano desse con o senza l'indicatore ematossilina: tutte si colorano più o meno fin

[1] Guide pratique pour l'Essai des Médicaments. Paris, 1905.

dal primo istante dell'aggiunta della soluzione sodica o potassica, quindi non deve meravigliare se il Dott. Muraro abbia potuto asserire quanto ho sopra riportato. Piuttosto mi sorprende come il suddetto dottore non sia stato spinto ad un semplice controllo, con altro mezzo, alle sue asserzioni pensando che, dal momento che aveva provato che in soluzione acquosa si liberava chinina, questa doveva pure trovarsi, magari in piccolissima quantità, nel liquido acquoso filtrato.

Questo perciò che concerne il comportamento in genere di alcuni tannati di chinina, dico subito però che non tutti i tannati veri si comportano con l'acqua nello stesso modo.

Ho detto nella mia pubblicazione citata, a proposito dei tannati veri di chinina, come si possa ottenere tutta una serie di composti compresi fra il tannato monochininico-monotannico e il tannato monochininico-tritannico con eliminazione di chinina se si parte dal primo, e di acido tannico se si parte dall'ultimo. Darò ora alcuni esempi di formazione di tali composti partendo dai due tannati studiati dal dott. Muraro.

Tannato monochininico-monotannico.

Azione dell'acqua a 37°. — Il tannato monochininico monotannico si ottiene come si è detto aggiungendo ad una parte di chinina una parte di acido tannico disciolti ciascuno in 5 a 6 parti di alcool a 95°.

Gr. 12 di tale tannato disseccati all'aria e che contenevano il 49,34 $^0/_0$ di chinina, vennero prima trattati con acqua e fatto poltiglia in un mortaio a freddo, poi versati in un bicchiere e aggiuntavi tant'acqua da raggiungere 200 cc. Vennero in seguito riscaldati per 10 minuti circa a 37°. Dopo questo tempo la massa venne filtrata ed il residuo rimasto sopra il filtro venne lavato con un po' di acqua tiepida. *Il liquido filtrato reagiva alcalino.* Col raffreddamento lasciò deporre una piccola quantità di sostanza per la maggior parte costituita da chinina e prese inoltre un colore verdastro. Il nuovo filtrato contiene ancora disciolta chinina ed acido tannico riconoscibili nel modo sopra indicato.

Il residuo rimasto sul filtro venne fatto essiccare all'aria e dopo averlo lavato con etere solforico per asportare un po' di chinina libera venne sottoposto ad analisi.

Gr. 3,3507 di sostanza hanno perduto nel vuoto e sopra acido solforico gr. 6,2472 di umidità ed hanno dato gr. 1,4766 di chinina anidra; da cui si ricava per cento parti.

Acqua	7,37	Chinina	44,21
Composto anidro		«	47,57

Questi risultati dimostrano intanto come l'acqua agendo sul tannato monochininico-monotannico sia capace di idrolizzarlo, liberando chinina e trasformarlo in tannato meno ricco in alcaloide.

Azione dell'alcool a 95°. — Gr. 15 dello stesso tannato polverizzato vennero trattati in una bevuta e sempre agitando con 120 cc. di alcool. Scaldato il tutto a bagno maria, verso 50°-60° il tannato si fonde e verso 80° tutto si discioglie. Per raffreddamento si depone una sostanza la quale separata e fatta essiccare nel vuoto ha dato all'analisi i seguenti risultati:

gr. 3,287 di prodotto secco hanno fornito gr. 1,491 di chinina anidra da cui si ricava chinina °/₀ 45,36.

Questo risultato porta alla formula di un tannato *tetrachininico pentatannico* $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^4 . (C^{14}H^{10}O^9)^5$ per la quale si calcola: chinina °/₀ 44.59.

L'alcool che si è separato dal composto, per distillazione ha lasciato un residuo che conteneva in chinina il 58,38 per cento del composto secco.

Gli stessi risultati si ottengono pure quando la stessa quantità di tannato mono-chininico-monotannico si porta semplicemente a fusione con 3 a 4 volte il suo peso di alcool e si decanta a caldo l'alcool medesimo.

Quando la combinazione fra chinina ed acido tannico per la formazione del tannato monochininico-monotannico si fa avvenire in presenza di poco alcool (da 2 a 3 volte il peso della miscela chininica tannica) e si scalda fra 50° e 60°, cioè alla temperatura di fusione del tannato medesimo, dopo raffreddamento e solidificazione del prodotto si ottiene un composto che dopo lavato con etere ed asciugato all'aria, dà all'analisi i seguenti risultati:

gr. 2,4068 di composto seccato nel vuoto ha fornito gr. 1,0218 di chinina anidra; da cui si ricava chinina °/₀ 42,45.

Questi risultati portano alla formula del tannato *trichininico tetratannico* $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^3 . (C^{14}H^{20}O^9)^4$ per la quale si calcola: chinina °/₀ 43,01.

La formazione di questo tannato in queste condizioni dimostra che non soltanto l'acqua, ma anche l'alcool a 95° e caldo è capace di idrolizzare parte del tannato monochininico-monotannico per trasformarlo in un tannato meno ricco in alcaloide.

TANNATO BICHININICO-TRITANNICO $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2,(C^{14}H^{10}O^9)^3$.

Questo tannato, la cui solubilità venne pure studiata dal Dottor Muraro e la cui preparazione è sempre stata mantenuta segreta dal Dott. Martinotti, si può ottenere in diversi modi:

1° aggiungendo a poco a poco una soluzione di due parti di acido tannico in cinque o sei parti di alcool a 95° in una soluzione sempre mantenuta agitata, di una parte di chinina pure in 5 a 6 parti di alcool;

2° sostituendo nel modo e nelle proporzioni indicate, alla soluzione alcoolica di acido tannico una soluzione acquosa;

3° aggiungendo ad un tannato di chinina, la cui percentuale in alcaloide sia superiore a quella contenuta nel tannato bichininico-tritannico (40,14 %), la quantità di acido tannico necessaria, sia questa in soluzione acquosa che alcoolica.

Mi fermo sopra il primo metodo di preparazione che è anche quello adoperato dal Dott. Muraro.

Con tale metodo si ottiene precisamente un composto che quando è secco si presenta sotto forma di una polvere bianco giallastra di cui i risultati analitici portano con approssimazione alla formula del tannato bichininico-tritannico sopra riportata.

a) *Azione dell'acqua a 37° sopra il tannato bichininico-tritannico.*

Da questo tannato, quando si tratta con l'acqua a 37° nelle stesse proporzioni e nelle stesse condizioni del tannato monochininico-monotannico, si ottiene anche una soluzione ed un residuo insolubile.

A differenza del tannato monochininico-monotannico, ho potuto constatare che il residuo del tannato bichininico-tritannico è per la maggior parte sostanza inalterata. La soluzione filtrata invece si comporta, in grado molto minore, come la soluzione ottenuta col tannato monochininico-monotannico, cioè contiene tracce di chinina libera e tracce di un tannato di chinina meno ricco in alcaloide di quello adoperato.

In conclusione il tannato bichininico-tritannico rimane per la maggior parte inalterato all'azione dell'acqua a 37°.

b) *Azione dell'alcool a 95° sullo stesso tannato e sua scomposizione.*

Gr. 20 dello stesso tannato vennero trattati con cc. 100 di alcool a 95°. Scaldata la massa sempre agitando a bagno-maria fino a 60°-70° tutto si discioglie. Per raffreddamento si deposita una sostanza solida quasi polverulenta di colore giallo scuro.

Per distillazione dell'alcool soprastante si ottiene un residuo pure solido e giallo, ma di colore un poco più chiaro della sostanza depositata. Si ricava quasi nella stessa quantità.

La sostanza depositata polverulenta dopo averla lasciata per 4 giorni all'aria ha dato all'analisi i seguenti risultati:

gr. 3,9603 di sostanza hanno perduto nel vuoto e sopra acido solforico gr. 0,2964 di umidità e hanno dato gr. 1,5518 di chinina anidra; da cui si ricava per cento parti:

Acqua	7,48	Chinina	39,18
Composto anidro		»	42,35

Questi risultati portano alla formula del tannato trichininico tetratannico già descritto $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^3,(C^{14}H^{10}O^9)^4 + 10H^2O$ per la quale si calcola per cento parti:

Acqua	7,37	Chinina	39,83
Composto anidro		»	43,01

Il residuo dell'alcool-madre venne lasciato pure per 4 giorni all'aria. All'analisi poi ha dato i seguenti risultati:

gr. 3,4928 di sostanza lasciati nel vuoto sopra acido solforico hanno perduto gr. 0,1886 di peso ed hanno dato gr. 1,0296 di chinina secca; da cui si ricava per cento parti:

Acqua	5,39	Chinina	29,48
Composto anidro		»	31,16

Questi risultati portano con approssimazione alla formula del tannato bichininico-tetratannico $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2, (C^{14}H^{10}O^9)^4 + 6H^2O$ per la quale si calcola:

Acqua	5,28	Chinina	31,70
Composto anidro		»	33,47

Questi risultati dimostrano che *il tannato bichininico-tritannico con circa il 38 %₀ di chinina non è un composto unico* e che l'alcool a 95° è capace di scomporlo nei suoi due componenti principali, cioè nei tannati bichininico-tetratannico e trichininico-tetratannico. Difatti la percentuale di chinina calcolata di detta miscela anidra è di 38,60.

Ora quando nella preparazione del detto tannato la reazione fra chinina ed acido tannico si fa avvenire nelle proporzioni indicate, disciolti entrambi in alcool a 95° e versando la soluzione di chinina in quella di acido tannico, si ottiene un tannato la cui percentuale in chinina è di 38,45 % del composto anidro.

La percentuale in chinina del vero tannato anidro bichininico tritannico dovrebbe essere invece di 40,14 %.

Azione dell'acqua sopra altri tannati di chinina.

Tannato bichininico-eptatannico $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2, (C^{14}H^{10}O^9)^7$.

Questo tannato si trova nell'alcool madre da cui si è separato il tannato bichininico-tritannico ottenuto nel modo avanti indicato. Se si fa distillare l'alcool a bagno-maria fino a ridurlo a piccolo volume, si ottiene per raffreddamento un residuo sciropposo giallo-scuro il quale, separato dal poco alcool soprastante e messo nel vuoto sopra acido solforico, si fa solido e perfettamente giallo. Tale si mantiene anche all'aria.

All'analisi questa sostanza ha dato i seguenti risultati:

gr. 3,0432 di sostanza secca hanno fornito gr. 0,6836 di chinina anidra; da cui si ricava per cento parti: chinina 22,46.

Questo risultato porta alla formula del tannato bichininico-eptatannico $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2, (C^{14}H^{10}O^9)^7$ per la quale si calcola chinina 22,32.

Tannato bichininico-pentatannico $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2,(C^{14}H^{10}O^9)^5$.

Se il tannato bichininico-eptatannico si polverizza, e si agita per qualche tempo in 20 a 25 volte il suo peso di acqua distillata e fredda e poi si lascia a sè per 12 a 24 ore prende un aspetto più scuro. Se dopo tale tempo si raccoglie il prodotto sopra filtro, si lava con acqua e si fa essicare all'aria, e poi si analizza, si ottengono questi altri risultati:

gr. 1,7542 del composto mantenuto nel vuoto e sopra acido

solforico per 4 giorni ha perduto gr. 0,1752 di peso e ha dato gr. 0,4452 di chinina anidra, da cui si ricava per cento parti:

Acqua	10,00	Chinina	25,37
Composto anidro		»	28,19

Questi risultati portano alla formula di un altro tannato più povero di acido tannico del precedente e precisamente a quella del tannato bichininico-pentatannico $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2,(C^{14}H^{10}O^9)^5,14H^2O$ per la quale si calcola:

Acqua	10,04	Chinina	25,81
Composto anidro		»	28,70

Tannato bichininico-tetratannico $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2, (C^{14}H^{10}O^9)^4$.

Se il tannato bichininico-pentatannico ora descritto viene polverizzato e trattato con nuova acqua distillata e sempre agitando si porta fino a principio di fusione (55° a 60°) poi si filtra rapidamente e si lava sul filtro con acqua tiepida, si ottiene un altro composto. Questo dopo averlo fatto asciugare all'aria diede all'analisi i seguenti risultati:

gr. 3,827 di sostanza mantenuti nel vuoto sopra acido solforico hanno perduto gr. 0,3714 di umidità e hanno dato gr. 1,1236 di chinina anidra, da cui si ricava per cento parti:

Acqua	9,70	Chinina	29,36
Composto anidro		»	32,51

Questi risultati portano alla formula del tannato bichininico-tetratannico $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2, (C^{14}H^{10}O^9)^4, 12H^2O$ per la quale si calcola per cento parti:

Acqua	10,03	Chinina	30,11
Composto anidro		»	33,47

Questo tannato se disciolto in alcool a bagno-maria fra 70°-80° anche in grande quantità per raffreddamento e concentrazione della soluzione alcoolica non si deposita allo stato solido. Questa proprietà serve bene per separarlo dagli altri tannati più ricchi di chinina, i quali al contrario per concentrazione e raffreddamento della soluzione si depositano allo stato solido.

Se la soluzione alcoolica di detto tannato si versa invece in

grande quantità di acqua, il composto si idrolizza in parte, si elimina un composto più ricco di acido tannico e si depone una sostanza più ricca di chinina la cui percentuale 39,11 % di chinina corrisponde alla miscela dei due tannati bichininico e trichininico-tetratannico.

Azione dell'alcool a 95° sopra il composto trichininico-tetratannico

$(C^{20}H^{24}N^2O^2)^3, (C^{14}H^{10}O^9)^4$.

Gr. 15 di detto composto col 43,37 % di chinina trattato con 45 a 50 cc. di alcool a 95° e riscaldato a bagno maria verso 70°-80° agitando continuamente, dopo pochi minuti tutto si discioglie. Per raffreddamento della soluzione si ottiene una sostanza solida. Questa, dopo aver decantato l'alcool, venne fatta gocciolare bene e poi fatta essiccare nel vuoto; pesava gr. 11 circa.

Detta sost. di colore giallastro diede all'analisi i seguenti risultati:

gr. 3,0978 di sostanza essiccata nel vuoto hanno dato gr. 1,372 di chinina secca da cui si ricava: chinina % 44,28.

Questi risultati portano alla formula del tannato tetrachininico pentatannico già descritto $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^4,(C^{14}H^{10}O^9)^5$ per la quale si calcola chinina 44,59.

Tannato bichininico tritannico $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2,(C^{14}H^{10}O^9)^3$

L'alcool decantato dalla sostanza precedente venne per distillazione ridotto a piccolo volume e poi lasciato raffreddare. Si depositò una sostanza più scura della precedente la quale sotto l'alcool non era completamente solida. Con l'eliminazione dell'alcool si solidificò completamente.

Detta sostanza sottoposta all'analisi ha dato i seguenti risultati:

gr. 2,6619 di sostanza essiccata nel vuoto hanno dato gr. 1,067 di chinina anidra; da cui si ricava chinina % 40,08.

Questi risultati portano alla formula del vero tannato bichininico tritannico sopra riportata per la quale si calc. chinina % 40,14.

Dunque il tannato trichininico tetratannico sotto l'azione dell'alcool a 95° si scompone in due parti di tannato tetrachininico pentatannico e una parte di bichininico-tritannico o tetrachininico esatannico. Difatti una tale composizione contiene il 43,10 % di chinina.

Conclusione. — I risultati ottenuti collo studio dell'azione dell'acqua e dell'alcool sopra alcuni tannati veri di chinina dimostrano:

1° Che nell'azione dell'acido tannico sopra la chinina si formano parecchi tannati di chinina con prevalenza degli uni sopra gli altri a seconda delle proporzioni dei componenti e delle condizioni delle operazioni;

2° che i tannati per ora ben definiti si dimostrarono i seguenti: bichininico-epta, penta, tetra e tritannico e poi il tetrachininico-pentatannico e pentachininico pentatannico o mono-chininico-monotannico;

3° che il composto descritto dal Dott. Martinotti è scindibile in due parti quasi eguali dei due tannati bichininico e trichininico tetratannico la cui percentuale di chinina corrisponde precisamente al 38,60 % (1);

4° che il composto trichininico-tetratannico è scindibile alla sua volta in una parte di tannato bichininico-tritannico o tetrachininico-esatannico e due parti di tetrachininico-pentatannico, percui *il composto descritto dal Dott. Martinotti risulterebbe formato dai tre tannati bichininico-tri e tetra-tannico e dal tetra-chininico-pentatannico;*

5° che fra i tannati di chinina più stabili sono da annoverare i tannati bichininico e trichininico-tetratannico e tetrachininico-pentatannico colle loro miscele;

6° che circa la facilità di passaggio dall'uno all'altro di detti tannati, circa la possibile coesistenza di parecchi di essi, per formare delle miscele talora costanti, nulla ho da aggiungere o da togliere a quanto ho detto a pag. 212 della mia prima pubblicazione.

PARTE IV.

Tannati veri di chinina di alcune farmacopee e modo di riconoscerli.

Tannato della Farmacopea Nederlandica. — Quando la miscela di tannati descritta dal Dott. Martinotti col nome di sesquitannato

(1) Nel composto del Dott. Martinotti allo stato secco si trova 37,92 % di chinina; quello invece corrispondente alla formula $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2,(C^{14}H^{10}O^9)^3$ contiene 40,14 % di chinina. Gr. 20 del composto del Dott. Martinotti disciolti a bagno maria fra 70°-80° in circa 100 cc. di alcool a 95, dopo filtrazione delle poche impurezze, danno per raffreddamento la metà circa del composto trichininico tetratannico col 42,94 % di chinina, il rimanente è quasi tutto tannato bichininico tetratannico.

Sarei grato all'egregio Dott. Martinotti se provandolo me lo volesse confermare.

e colla formula del tannato bichininico-tritannico, si ottiene col secondo metodo indicato, cioè facendo agire la soluzione acquosa di acido tannico sopra la soluzione alcoolica di chinina, dal liquido filtrato acquoso-alcoolico per distillazione dell'alcool e per raffreddamento del liquido rimanente, si ottiene il deposito di una sostanza costituita unicamente di tannato bichininico-pentatannico già descritto $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2,(C^{14}H^{10}O^9)^5,22H^2O$. Difatti:

gr. 3,5198 di detta sostanza mantenuta nel vuoto sopra acido solforico hanno perduto gr. 0,5285 di peso ed hanno dato gr. 0,865 di chinina anidra da cui si ricava per cento parti:

Acqua	15,01	Chinina	24,57
Composto anidro		»	28,91

Per la formula sopra riportata si calcola:

Acqua	14,92	Chinina	24,41
Composto anidro		»	28,70

Ora questo metodo di preparazione del tannato di chinina è simile a quello indicato dalla *Farmacopea nederlandica* colla sola modificazione che la massa prima di raccoglierla sopra filtro viene trattata con molt'acqua, allo scopo evidente di rendere più completa la precipitazione del tannato formatosi.

Giova osservare che quest'ultimo trattamento con acqua produce invece la precipitazione quasi completa del tannato bichininico pentatannico che sarebbe rimasto in soluzione. Il tannato di chinina che la suddetta farmacopea indica di raccogliere rappresenta perciò una miscela del cosidetto tannato bichininico-tritannico col bichininico pentatannico. Spiegano questa composizione i tre fatti seguenti:

1° Che il precipitato che si forma al momento dell'unione della soluzione acquosa tannica colla soluzione alcoolica chininica in quelle condizioni è esclusivamente formato dalla miscela che va sotto il nome di tannato bichininico-tritannico col 38,60 % di chinina e questa miscela si mantiene quasi inalterata nell'acqua anche a 37°.

2° Che il tannato bichininico-pentatannico, che rimarrebbe in soluzione, per l'alcool che esso contiene, è poco solubile in acqua e per aggiunta di questa precipita.

3° Che la percentuale di chinina che la suddetta farmacopea attribuisce al suo tannato (29-31 %) corrisponde alla percentuale della miscela dei tannati sopra accennata.

Ma non basta.

Siccome ho dimostrato che il composto bichininico-tritannico col 38,60 % di chinina, è formato da una miscela di tannato bichininico tri e tetratannico e di tetrachininico-pentatannico, così si dovrà concludere che *il vero tannato di chinina della farmacopea nederlandica è formato dai quattro tannati seguenti: tetrachininicopentatannico, bichininico-tri, tetra e pentatannico*, cioè dai composti colle formule seguenti:

$(C^{20}H^{24}N^2O^2)^4$, $(C^{14}H^{10}O^9)^5$
$(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2$, $(C^{14}H^{10}O^9)^3$
$(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2$, $(C^{14}H^{10}O^9)^4$
$(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2$, $(C^{14}H^{10}O^9)^5$
} *Composizione del tannato della Farmacopea Nederlandica.*

Modo di riconoscere un tannato vero di chinina e distinguerlo da un pseudo-tannato.

Un falso tannato di chinina del commercio è ordinariamente un derivato dal solfato o bisolfato di chinina unito con una quantità variabile di acido tannico ([1]). Questi pseudo-tannati di chinina sono relativamente poco solubili nell'acqua e un poco più nell'acido cloridrico diluito a freddo. Le esperienze di solubilità del Dott. Muraro ([2]) fatte sopra un pseudo tannato da me descritto e derivato dal bisolfato di chinina e con la formula $(C^{20}H^{24}N^2O^2,H^2SO^4)^2,(C^{14}H^{10}O^9)^5$, $14H^2O$ dimostrano che:

In 100 p. di acqua a 37° si disciolgono gr. 0,313 del composto.
» HCl 1 ‰ » » 0,847 % »
» » 3 ‰ » » 1,56 » »

I tannati veri, come ho diggià detto, si disciolgono pure nell'acqua in piccolissima quantità nell'atto che si idrolizzano. Più specialmente però si disciolgono nell'acido cloridrico diluito perchè si trasformano in pseudo tannati derivati dal bicloridrato di

([1]) Nessuna farmacopea o trattato di chimica farmaceutica indica preparazione di tannato di chinina partendo da altro sale di chinina.

([2]) Gazz. chim. ital., XXXVIII, p. I. pag. 428.

chinina che sono solubilissimi. Perciò in questo acido si possiede uno dei reattivi capace di svelare se un tannato di chinina è vero oppure falso.

Si prendono due o tre decigrammi circa di tannato di chinina da analizzare e si bagnano in tubo da saggio con poco acido cloridrico discretamente concentrato. Dopo qualche minuto di contatto si diluisce con 2 a 3 cc. di acqua e dopo qualche minuto si decanta accuratamente l'acido. Si aggiunge allora al residuo di tannato, che avrà preso una tinta un po' più giallognola, 20 cc. circa di acqua distillata agitando leggermente con intervalli, tre o quattro volte. Se detto residuo si discioglie completemente è indizio di tannato vero (1), se al contrario rimane a lungo una piccola parte di residuo è segno che il composto analizzato è un pseudo tannato derivato dal solfato o bisolfato di chinina.

2° *Metodo*. — Quando il falso tannato è un derivato del solfato basico di chinina, che equivale a dire la percentuale di acido solforico è relativamente piccola (2 a 3 % del composto secco), si potrà stabilire con sicurezza se si tratta di un vero o falso tannato operando nel modo seguente:

Si prendono da 2 a 3 decigrammi del tannato da analizzare e si trattano in una capsulina di circa 50 cc. con 2 a 3 cc. di acido nitrico concentrato. Segue subito una reazione violenta con sviluppo di vapori rossi, mediante la quale il tannato si scompone e tutto si discioglie. Col calore si fa poi evaporare a bagnomaria quasi tutto l'acido nitrico. Dopo raffreddamento della capsulina si riprende il residuo con 20 a 30 cc. di acqua distillata e dopo qualche minuto di riposo si filtra.

Al liquido filtrato, che deve essere limpido e gialliccio, si aggiungono poche goccie di soluzione di nitrato di bario, si scalda fino a circa 70° e poi si lascia in riposo per qualche tempo.

Se il tannato analizzato era un pseudo tannato derivato dal solfato o bisolfato di chinina, dopo un tempo variabile tra 5 a 15 minuti, si vedrà comparire nel liquido un intorbidamento di solfato di bario che va a depositarsi in fondo al vaso.

(1) Potrebbe pure indicare un falso tannato derivato dal cloridrato di chinina che per azione dell'acido cloridrico si sarebbe trasformato in derivato dal bicloridrato di chinina solubile.

Se invece il composto analizzato era un vero tannato di chinina la soluzione rimarrà limpida per più ore.

Nel caso, poco probabile che si trattasse di un falso tannato derivato dal cloridrato di chinina questo metodo non è praticabile, poichè tutti i tannati veri e falsi commerciali, per la loro manipolazione danno più o meno marcatamente la reazione dell'acido cloridrico. In questo caso bisognerà attenersi al primo metodo.

Termino trascrivendo le formule dei veri tannati di chinina descritti nella Nota colle rispettive percentuali di chinina:

Veri tannati di chinina.

		Chinina $^0/_0$
1° *Tannato pentachininico-pentatannico*	$(C^{20}H^{24}N^2O^2)^5$, $(C^{14}H^{10}O^9)^5$	50,15
2° *Tannato tetrachininico-pentatannico*	$(C^{20}H^{24}N^2O^2)^4$, $(C^{14}H^{10}O^9)^5$	44,59
3° *Tannato bichininico-tritannico*	$(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2$, $(C^{14}H^{10}O^9)^3$	40,14
4° *Tannato bichininico-tetratannico*	$(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2$, $(C^{14}H^{10}O^9)^4$	33,47
5° *Tannato bichininico-pentatannico*	$(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2$, $(C^{14}H^{10}O^9)^5$	28,70
6° *Tannato bichininico-esatannico*	$(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2$, $(C^{14}H^{10}O^9)^6$	25,11
7° *Tannato bichininico-eptatannico*	$(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2$, $(C^{14}H^{10}O^9)^7$	22,32

Roma, Laboratorio di chimica della Sanità pubblica.

Azione dei metalli sopra le soluzioni acquose dei persolfati.

Nota di M. G. LEVI, E. MIGLIORINI e G. ERCOLINI (1).

(*Giunta il 20 gennaio 1908*).

In un precedente lavoro (2) due di noi occupandosi della scomposizione dei persolfati in soluzione hanno studiato l'azione esercitata dal platino specialmente sotto forma di nero di platino e dal piombo in lamina sulle soluzioni di persolfati. Per il platino, l'azione che è di natura esclusivamente catalitica fu studiata estesamente ed in condizioni diverse, per il piombo furono fatte soltanto delle prove qualitative le quali dimostrarono trattarsi in questo caso di una azione più chimica che catalitica e di natura piuttosto complessa che poteva trovare una spiegazione nella teoria chimica degli accumulatori (3). In quell'occasione si sperimentò pure con qualche altro metallo ed in tutti i casi si osservò una scomposizione nelle soluzioni di persolfato che ci parve degna di studio ulteriore e più attento. Tale studio forma oggetto del presente lavoro. — Notiamo subito che il lavoro non ha condotto ai resultati che si speravano perchè non ci è riuscito di poter seguire in tutti i casi il vero andamento dei fenomeni e non abbiamo potuto quindi giungere ad una esatta classificazione dei fenomeni stessi; ciò non ostante dal grande numero di dati sperimentali che abbiamo raccolto è lecito trarre qualche conclusione e considerazione d'indole generale e per questo troviamo opportuno di pubblicare le nostre ricerche ad onta che il loro risultato sia scarso relativamente al lavoro sperimentale eseguito (4).

(1) Le ricerche che formano oggetto del presente lavoro furono in principio intraprese da me con la collaborazione del Dott. Ercolini al quale s deve la maggior parte delle esperienze riguardanti le soluzioni di persolfato ammonico più diluite (circa al 5 %). Per ragioni indipendenti dalla sua volontà il Dott. Ercolini dovette poi abbandonare il lavoro che io continuai con la collaborazione del Dott. Migliorini, al quale si deve il resto delle esperienze.

M. G. Levi.

(2) M. G. Levi e E. Migliorini: « Sopra la scomposizione dei persolfati ». Gazz. chim. ital. *36*, p. II, 1906, pag. 599.

(3) Osservazioni staccate e qualitative intorno all'azione esercitata da alcuni metalli su soluzioni di persolfati furono eseguite in epoche diverse da Marshall e da Namias (vedi le citazioni relative in Gmelin-Krant's Handb. d. anorg. Ch., 7a Aufl., 1907, pag. 561).

(4) Recentemente si è occupato di ricerche analoghe J. W. Turrentine (Chem. Zeitung, 1907, n. 84, pag. 1052) il quale ha studiato e seguito quan-

Quando un metallo viene posto in presenza di una soluzione di persolfato sono a priori prevedibili diverse trasformazioni, le quali nella maggior parte dei casi si complicheranno una con l'altra. Il caso più semplice è quello di una azione puramente catalitica esercitata dal metallo come avviene appunto per il platino; il metallo in tal caso non prende, almeno apparentemente, parte alla reazione e l'unica trasformazione che avviene e che è facilmente seguibile nel tempo per mezzo di una semplice determinazione alcalimetrica è la scomposizione dell'anione S_2O_8'' e la sua reazione con l'acqua secondo: $H_2^{\cdot\cdot} + S_2O_8'' + H_2O = 2H_2^{\cdot\cdot} + 2SO_4'' + {}^1/_2O_2$ se si tratta di soluzioni di acido persolforico libero, e nel caso studiato di persolfati alcalini od ammonici, secondo:

$$M_2^{\cdot\cdot} + S_2O_8'' + H_2O = M_2^{\cdot\cdot} + 2SO_4'' + H_2^{\cdot\cdot} + {}^1/_2O_2$$

La reazione procede così semplicemente nel caso che il metallo, come il platino, sia inattaccabile dall'acido solforico che si libera e difficilmente ossidabile. Nella maggior parte dei casi però è evidente che la reazione di scomposizione del persolfato deve complicarsi con quella tra metallo e persolfato e tra metallo o ossido metallico e acido solforico.

Sono infatti possibili diversi casi:

1) il metallo agisce cataliticamente sul persolfato e reagisce poi a freddo con l'acido solforico che si libera, in tal caso il metallo passerà in soluzione sotto forma di solfato e si avrà sviluppo contemporaneo di idrogeno e ossigeno;

2) il metallo è facilmente ossidabile dal persolfato ed allora si potranno verificare casi diversi a seconda che il metallo dà os-

---

titativamente l'attacco di pochi metalli in soluzione di persolfato ammonico. Fino alla metà di gennaio di quest'anno, e cioè fino all'epoca in cui licenziammo il nostro lavoro per la stampa fu a disposizione nostra soltanto la breve recensione citata del lavoro di Turrentine. Soltanto durante la stampa della nostra nota, comparve completamente il lavoro stesso nel Journ. of physic. Chemistry (1907, pag 623) e ne potemmo quindi prendere esatta conoscenza prima della correzione delle nostre bozze di stampa. Il Turrentine studiò il comportamento del rame, nickel, cadmio e ferro in presenza di soluzioni di persolfato ammonico, osservando, tra l'altro, alcuni fatti analoghi a quelli che noi descriveremo più avanti ed istituendo un interessante confronto tra il comportamento chimico dei metalli in dette soluzioni ed il comportamento elettrochimico ch'essi manifestano quando vengono attaccati anodicamente.

sidi di natura acida o di natura basica; nel primo caso si potrà avere il metallo in soluzione sotto forma di anione, nel secondo il metallo prima ossidandosi a spese dell'ossigeno del persolfato, passerà in soluzione come catione reagendo con l'acido solforico: in questi casi può darsi che non si abbia affatto sviluppo di gas ed è possibile ancora che il metallo non passi in soluzione perchè si trasforma in un ossido o perossido o in un sale insolubili;

3) il metallo reagisce con la soluzione salina indipendentemente dalla scomposizione dell'ione S_2O_8'' secondo la reazione generale tra metalli e soluzioni saline, di cui recentemente ha iniziato uno studio esteso il nostro collega Dott. Bringhenti [1].

Il Bringhenti per ora non ha studiato che pochi metalli ma ha constatato essere una reazione generale quella per cui il metallo reagisce sulle soluzioni saline passando in soluzione e sviluppando idrogeno; la reazione procede per uno stesso metallo con velocità diversa a seconda della natura dell'elettrolita disciolto. Nel caso generale il Bringhenti ammette, riservandosi però di concludere definitivamente dopo uno studio più esteso, che il metallo agisca scomponendo l'acqua con sviluppo di idrogeno e passando per conto suo in soluzione a formar parte di un catione complesso; l'ossidrile dell'acqua invece entrerebbe a far parte di un anione costituendo così nell'insieme dei sali basici doppi. Indipendentemente dalle ipotesi e dalle ricerche del Dr. Bringhenti, nel campo delle quali noi non vogliamo entrare, sembrerebbe a priori che questo terzo caso ora considerato fosse poco probabile quando si tratta di soluzioni di persolfati o per lo meno non potesse verificarsi che in minima parte. È troppo facilmente scomponibile in presenza d'acqua e di sostanze ossidabili come sono per la massima parte i metalli, l'ione S_2O_8 per ammettere ch'esso possa rimanere inalterato nella reazione e data la scomposizione dell' ione persolforico, tutta la reazione viene ad assumere un aspetto diverso per la presenza degli SO_4'' e degli $H^{\cdot}$. Si potrà anche in questo caso sviluppare idrogeno, ma non già come nei casi generali studiati dal Bringhenti per azione, diremo così, diretta del metallo sull'acqua, bensì piuttosto per azione del metallo sull'acido solfo-

[1] A. Bringhenti, Azione dei metalli sopra le soluzioni saline, Atti del R. Istituto Veneto di scienze, lettere e arti, *64*, p. II, pag. 1321, 1905.

rico messo in libertà dalla scomposizione del persolfato. Si potranno forse verificare tutte due le reazioni ma parrebbe che la velocità della seconda dovesse essere molto maggiore della velocità della prima.

4) Infine può darsi un caso ancora più semplice e precisamente quello della reazione tra metallo e persolfato senza l'intervento apparente dell'acqua secondo lo schema generale:

$$M_2S_2O_8 + X = M_2SO_4 + XSO_4$$

supponendo X un metallo bivalente. Questo caso però che fu già verificato nelle citate ricerche del Turrentine può sempre rientrare nel caso 2) ammettendosi che la reazione avvenga per fasi successive e precisamente in quest'ordine:

a) scomposizione dell'ione S_2O_8'' e formazione di $H^{\cdot}$, SO_4'' e O_2,

b) ossidazione del metallo,

c) reazione tra l'ossido metallico e l'acido solforico libero.

Come casi da considerarsi quindi praticamente possibili noi ritenevamo a priori soltanto i due: attacco del metallo previa catalisi del persolfato, attacco del metallo previa ossidazione di esso, e di questi due, per la maggior parte dei metalli ci pareva prevedibile che dovesse essere più frequente il secondo. In tutti i casi e comunque vadano le cose l'indice più sicuro e più facile a seguirsi della velocità della reazione è la variazione del contenuto in ioni S_2O_8'', in qualunque modo combinati, nella soluzione. Nelle nostre esperienze noi ci siamo serviti di soluzioni di persolfato potassico ed ammonico e di una serie di metalli puri forniti dalla ditta H. Koenig di Lipsia; i metalli erano per la massima parte ottenuti elettroliticamente oppure ottenuti per riduzione dagli ossidi; tutti (eccettuato il mercurio) erano finamente polverizzati. Il metodo di esperienza era il seguente: le polveri metalliche in quantità pesata venivano poste in piccole bevute a contatto con volumi all'incirca sempre uguali di soluzioni titolate di persolfato; le bevute erano chiuse con tappi di sughero forati ed attraversati da un tubo affilato di vetro per il libero efflusso dei gas eventuali. Siccome parecchi dei metalli studiati reagiscono con notevole sviluppo di calore, ad evitare che l'aumento di temperatura per conto suo accelerasse la scomposizione del persolfato, le bevute venivano costantemente tenute immerse in bagni d'acqua alla temperatura ambiente, di modo che le reazioni studiate si possono calcolare avve-

nute alla temperatura di circa 25°, temperatura alla quale, come è noto, le soluzioni di persolfato si mantengono inalterate anche per lungo tempo. Ad intervalli di tempo determinati si prelevano dalle singole bevute alcuni cc. di soluzione (2 o 4 a seconda della concentrazione della soluzione) si filtravano attraveso piccolissimi filtri allo scopo di separare le eventuali particelle me alliche sospese e dopo accurato lavaggio dei filtri si determinava nella soluzione il persolfato presen e col metodo di Le Blanc e Eckardt usando soluzioni $^N/_{10}$ di solfato ferroso e di permanganato. Data la piccola quantità di soluzione che si prelevava il metodo fu sempre praticabile anche se le soluzioni erano colorate per il passaggio in soluzione di ioni metallici colorati perchè la colorazione si poteva sempre sufficientemente attenuare diluendo con acqua; soltanto in alcuni casi che ricorderemo volta per volta, fu necessario modificare il metodo analitico in modo speciale. Fu curata il più possibile l'agitazione delle soluzioni e questo sia per tenere a più intimo contatto il metallo con la soluzione, sia per impedire il meglio possibile la formazione di strati di natura diversa o nella soluzione o sul metallo stesso. Indipendentemente dalla formazione di questi strati, l'agitazione ha una grande influenza in tutti i processi catalitici ed in genere in tutte le trasformazioni chimiche che avvengono, come nel nostro caso, fra prodotti eterogenei; anzi con alcune speciali esperienze abbiamo cercato di renderci quantitativamente conto di tale influenza facendo avvenire alcune delle reazioni studiate sotto l'azione di una continua e forte agitazione meccanica. Di ogni metallo con la stessa soluzione di persolfato si tenevano sempre due bevute di confronto da cui si prelevavano e si analizzavano le aliquote nello stesso tempo: si trovarono sempre risultati sufficientemente coincidenti. Nelle tabelle che seguono e che numeriamo progressivamente, per poi far meglio i confronti, riportiamo i tempi t in ore e le quantità p in grammi di persolfato presente in un determinato numero di cc. di soluzione al tempo t; al tempo zero corrisponde la concentrazione iniziale della soluzione.

I persolfati adoperati avevano un titolo assai buono superiore al 99.5 %; nelle tabelle indichiamo con K il persolfato potassico, con NH_4 l'ammonico. Le bevute contenevano circa 70 cc. di soluzione; di ciascun metallo veniva preso 1 gr. eccettuato per l'alluminio, piombo e mercurio di cui vennero presi rispettivamente gr. 0,5, 2, e 10.

I — Rame				II — Argento				III — Oro				IV — Zinco			
K		(NH_4)		(K)		(NH_4)		(K)		(NH_4)		(K)		(NH_4)	
t	p in 4 cc.	t	p in 2 cc.	t	p in 4 cc.	t	p in 2 cc.	t	p in 4 cc.	t	p in 2 cc.	t	p in 4 cc.	t	p in 2 cc.
0	0,0832	0	0,0967	0	0,0924	0	0,0975	0	0,0832	0	0,0967	0	0,1087	0	0,0967
42	0,0395	71	0,0271	40	0,0008	25	0,0028	46	0,0823	6	0,0913	7	0,0678	24	0,0441
77	0,0138	139	0,0171	64	0,00	112	0,00	102	0,0813	95	0,0891	29	0,0451	72	0,026
143	0,0060	144	0,0159					167	0,0776	149	0,0876	70	0,0180	139	0,0171
220	0,0033	240	0,0078					221	0,0742	288	0,0857	120	0,00	162	0,0125
380	0,00	293	0,0057					365	0,0638	338	0,0853			234	0,0114
														329	0,0046
														353	0,0034

V — Cadmio				VI — Mercurio				VII — Alluminio				VIII — Titanio			
0	0,0924	0	0,0989	0	0,0832	0	0,0967	0	0,0924	0	0,0967	0	0,0832	0	0,0975
40	0,0485	24	0,0720	46	0,0770	75	0,0867	23	0,0182	67	0,0203	48	0,0622	26	0,0867
71	0,0260	72	0,0587	95	0 0665	99	0,0810	95	0,00	116	0,0034	138	0,0500	114	0,0833
96	0,0216	121	0,0467	167	0,0604	286	0,0730			138	0,00	212	0,0340	192	0,0762
161	0.0140	tutto il metallo è passato in soluzione		238	0,0510	316	0,0685					355	0,0286		
232	0.0051			358	0 0382	437	0,0569								
365	0,00														

IX — Stagno				X — Piombo				XI — Arsenico				XII — Antimonio			
0	0,0832	0	0,0967	0	0,0832	0	0,0967	0	0,0924	0	0,0975	0	0,0924	0	0,0967
48	0,0810	25	0,0924	45	0,0565	48	0,0883	41	0,0208	42	0,0500	41	0,0918	25	0,0954
137	0,0311	70	0,0798	94	0,0480	74	0,0793	66	0,0198	127	0,00	160	0,0907	73	0,0950
216	0,0067	95	0,0570	174	0,0385	143	0,0775	95	0,0125			212	0,0890	143	0,0941
330	0,00	140	0,0346	220	0 0324	238	0,0768	196	0,0083			383	0,0800	235	0,0933
		194	0,0203	336	id.	354	0,0754	354	0,0011					354	0,0918
		264	0,0096			432	0,0749							451	0,0906
		293	0,00												

XIII — Bismuto				XIV — Cromo				XV — Molibdeno				XVI — Selenio rosso			
0	0,0924	0	0,0967	0	0,0924	0	0,0989	0	0 0924	0	0,0967	0	0,0832	0	0,0989
41	0,0835	28	0,0849	72	0,0270	24,30'	0,0234	41	0,0640	27	0,0704	46	0,0803	72	0,0969
121	0,0788	46	0,0799	118	0,00	71,30'	0,0119	70	0 0337	53	0,0513	96	0,0763	168	0,0947
232	0,0517	92	0,0754			121,30'	0,0009	113	0,0190	142	0,0285	215	0,0736		
383	0,0368	142	0,0711					185	0,0056	191	0,0228	360	0,0668		
		198	0,0691					232	0,00	316	0,0148				
		310	0,0663							367	0,0132				

XVII — Selenio bruno				XVIII — Tellurio				XIX — Uranio				XX — Manganese			
0	0,0832	0	0,0967	0	0,0832	0	0,0967	0	0,0832	0	0,0975	0	0,0924	0	0,0967
46	0,0823	76	0,0952	48	0,0226	25	0,0784	48	0,0351	26	0,0696	39	0,0124	3,30'	0,0319
96	0,0817	100	0,0949	73	0,0118	77	0,0499	73	0,0229	113	0,0402	70	0,0012	21,30'	0,0159
215	0,0810	287	0,0889	163	0,0018	116	0,0384	169	0,0041	192	0,0345	85	0,00	26	0,0127
360	0,0759	437	0,0889	211	0,00	215	0,0072	217	0,0020					70	0,0041
						242	0,00	312	0,00					92	0,00

XXI — Ferro				XXII — Nickel				XXIII — Cobalto				XXIV — Palladio			
0	0,0924	0	0,0989	0	0,0924	0	0,0967	0	0,0924	0	0,0975	0	0,0832	0	0,0975
64	0,0020	7	0,0455	39	0,0439	24	0,0683	24	0,0400	26	0,0585	45	0,0691	25	0,0850
80	0,00	24	0,0250	66	0,0398	46	0,0479	65	0,0147	113	0,0320	102	0,0573	112	0,0651
		71	0,00160	113	0,0155	76	0,0350	96	0,0075	192	0,0282	221	0,0449	192	0,0510
		121	0,00	185	0,0063	119	0,0262	161	0,0020			365	0,0263		
				232	0,0016	190	0,0148	204	0,00						
				353	0,00	270	0,0054								
						313	0,00								

Un esempio speciale è offerto dal magnesio; la reazione tra magnesio e persolfato potassico è seguibile nel tempo come lo dimostrano i dati seguenti:

XXV Magnesio.

tempo	p in 4 cc.
0	0,0924
23	0,0094
39	0,0054
66	0,0020
70	0,00

Col persolfato ammonico la reazione invece è così vivace anche in soluzione diluita da non potersi seguire; appena messo a contatto il metallo con la soluzione si ha uno sviluppo tumultuoso di gas che constatammo essere idrogeno. In questo caso quindi è evidente che prevale la reazione di scomposizione dell'acqua: è del resto noto che in presenza di sali, il magnesio scompone l'acqua assai facilmente anche a temperatura ordinaria (1). Contemporaneamente allo sviluppo di idrogeno si ha anche notevole sviluppo d'ammoniaca in seguito ad una parziale reazione tra l'ossido di magnesio ed il sale ammonico (2). È difficile in questo caso avere un'idea del come proceda la reazione perchè il liquido si riscalda fortemente il che porta con sè che il persolfato si scompone per conto proprio ed altera tutto il naturale andamento delle cose.

Per lo studio dell'influenza esercitata sulla velocità di scomposizione dalla concentrazione del persolfato, abbiamo esperimentato con soluzioni di persolfato ammonico al 25 % circa (cioè 5 volte più concentrate delle soluzioni precedenti) in presenza del bismuto, nikel e selenio bruno; riportiamo qui sotto i risultati:

(1) Vedi Abegg., Handb. d. anorg. Che. II Bd., p. 37 (1905).

(2) Vedi a tale proposito anche le ricerche di Seyewetz e Travitz sull'azione del persolfato ammonico sugli ossidi metallici. (C. r. Ac. Sc. 137, 130; Chem. C. Bl., 1903, Bd II, p. 546). Gli autori trovano che il persolfato ammonico reagisce con gli ossidi metallici in modo diverso dall'acqua ossigenata. Con ossidi inferiori si ha o sviluppo di ammoniaca, con formazione del persolfato corrispondente all'ossido, oppure formazione di sesquiossidi o perossidi. Con sesquiossidi o perossidi si ha invece o parziale ossidazione dell'ammoniaca od azoto con formazione di solfato, oppure formazione di solfato con sviluppo di ossigeno oppure reazioni di completa perossidazione.

XXVI — Bismuto		XXVII — Nickel		XXVIII — Selenio bruno	
t	p in 2 cc	t	p in 2 cc.	t	p in 2 cc.
0	0,4427	0	0,4427	0	0,4427
54,30'	0,3879	54	0,3845	55	0,4062
101	0,3679	100	0,3600	101	0,4054
384	0,3396	384	0,3540	384	0,3835

Per il nickel si osservò addirittura la formazione di qualche cristallino verde difficilmente separabile costituito con tutta probabilità o da solfato di nickel o da solfato doppio di nickel e ammonio. Se si confrontano le tabelle su riportate con le XIII, XVII, e XXII relative al sale ammonico si osserva subito che negli stessi tempi la stessa quantità di metallo scompone molto più persolfato in soluzione concentrata che in soluzione diluita; l'ordine di velocità di reazione secondo cui agiscono i metalli in soluzione diluita è circa lo stesso che in soluzione concentrata e precisamente il selenio agisce più lentamente del nickel e del bismuto; per questi ultimi però le cose variano un poco; in soluzione concentrata nickel e bismuto agiscono con velocità quasi eguali, mentre in soluzione più diluita il nickel agisce assai più velocemente del bismuto.

Come abbiamo già accennato in principio di questa nota, l'agitazione esercita una notevole influenza sulla velocità delle reazioni studiate e lo provano l'esperienze di cui riportiamo più sotto i risultati. Dette esperienze furono disposte nel solito modo, soltanto invece di adoperare bevute come recipienti, si usarono dei vasetti cilindrici più alti nei quali soluzione e metallo venivano tenuti in violenta agitazione da un agitatore di vetro Witt mosso da motorino elettrico. Eseguimmo esperienze con nickel, piombo e platino (nero); l'agitazione non veniva continuata ininterrottamente e per questo indichiamo nel tempo il numero d'ore nelle quali c'era agitazione, più quelle nelle quali la soluzione fu lasciata a sè in riposo.

XXIX — Nickel		XXX — Piombo		XXXI — Platino nero	
t	persolfato K in 4 cc.	t	persol-fato K in 4 cc.	t	persol-fato K in 4 cc.
0	0,1012	0	0,1012	0	0,0999
7 agit.	0,0433	7 agit.	0,0810	17 agit.	0,0891
13 agit. + 10 rip.	0,0061	13 agit. + 10 rip.	0,0588	31 agit. + 10 rip.	0,0837
17 » + 30 »	0,0004	27 » + 18 »	0,0541	78 » + 33 »	0,0810
				125 » + 58 »	0,0702

Per il nickel l'influenza dell'agitazione è evidente: dal confronto della tabella XXIX con la XXII risulta chiara l'enorme accelerazione prodotta dall'agitazione. Per il piombo (cfr. tabelle XXX e X) l'influenza acceleratrice è pure evidente, ma in molto minor grado che per il nickel. Noi riteniamo che questo fatto sia dovuto alla formazione di perossido resa nel caso presente anche più rapida dall'agitazione. Per il platino non abbiamo dati per un immediato confronto ma in ogni modo i numeri ottenuti dimostrano una catalisi relativamente abbastanza rapida.

Fra tutti i casi studiati ne vanno notati alcuni di speciali nei quali l'intervento di particolari reazioni ci costrinse anche a modificare un po' la determinazione analitica del persolfato presente: questi casi sono quelli del ferro, dell'arsenico e del cromo. Per il ferro nel persolfato potassico dopo poche ore di contatto si notarono nel liquido delle proprietà riduttrici a freddo che non potevano esser dovute che alla formazione di solfato ferroso, le stesse proprietà si notarono per le soluzioni di persolfato ammonico, soltanto dopo un tempo più lungo. In tutti due i casi nella determinazione analitica si titolò prima il sale ferroso con il permanganato a freddo e tenendo conto del valore trovato si procedette poi alla determianzione del persolfato aggiungendo nuovo solfato ferroso nel solito modo.

È interessante questo fatto della formazione di prodotti riducenti in presenza di prodotti energicamente ossidanti come sono i composti persolforici. Un caso analogo si verifica per l'arsenico che dà pure in soluzione un composto riducente: si tratta eviden-

temente o di acido arsenioso o di arsenito alcalino. Anche in questo caso si determinò prima la quantità di permanganato ridotta dalla soluzione senza solfato ferroso. Il caso inverso si presenta invece col cromo il quale viene ossidato ad acido cromico; lo dimostra anche il colore giallo che assume la soluzione. In questo caso si determinò prima la quantità di solfato ferroso ossidabile dalla soluzione immediatamente a freddo, e poi quella ossidabile dal persolfato secondo il solito.

Per quanto riguarda il comportamento generale dei metalli verso le soluzioni dei composti in questione e la velocità della scomposizione del persolfato, riuniamo nella tabella seguente le osservazioni fatte per ogni singolo caso e qualche considerazione generale sulle reazioni studiate: disponiamo i metalli secondo l'ordine del sistema periodico. Circa al confronto tra le velocità di reazione, per poterlo fare con sicurezza bisognerebbe poter calcolare e confrontare delle costanti di velocità ma non ci parve nel nostro caso utile di metterci in condizioni (non semplici in tutti i casi studiati a realizzarsi) da poterle determinare. Per lo scopo nostro che è quello di studiare il fenomeno nel suo complesso, è sufficiente anche un confronto, diremo così, qualitativo tra i dati quantitativi ottenuti.

Metalli	OSSERVAZIONI — Persolfato potassico	Persolfato ammonico
Rame.	Il metallo passa in soluzione e si ricopre d'uno strato d'ossido — la reazione è abbastanza rapida — lentissimo svolgimento di gas.	Id. id. la reazione è più lenta.
Argento	Il metallo passa in soluzione e assume un lieve colore bruno (perossido) — reazione rapidissima — lentissimo sviluppo di gas.	Id. i!.
Oro.	Non si nota alcun fenomeno speciale — reazione assai lenta — qualche bolla di gas.	Id. id. reazione piú lenta.
Magnesio . . .	Il metallo passa in soluzione — reazione rapidissima — rapido svolgimento di gas.	Reazione tumultuosa con svolgimento di NH_3.
Zinco.	Il metallo passa in soluzione — reazione abbastanza rapida — non si ha svolgimento di gas.	Id. id. reazione più lenta.
Cadmio	Il metallo passa in soluzione e si ricopre di una polvere bianca (probabilmente solfato basico) — reazione abbastanza rapida — non si osserva sviluppo di gas.	Id. id. reazione più lenta.
Mercurio. . .	Il metallo passa in soluzione e si ricopre di una polvere giallo-citrina (ossido o solfato basico) reazione piuttosto lenta — non si osserva sviluppo di gas.	Id. id. reazione più lenta [1].
Alluminio. . .	Passa in soluzione — reazione assai rapida — non si osserva sviluppo di gas.	Id. id. reazione più lenta.
Titanio.	Passa in soluzione — reazione piuttosto lenta — lentissimo sviluppo di gas.	Id. id. reazione più lenta.
Stagno.	Si ha formazione di un precipitato bianco (ossido o acido metastannico) — reazione rapida — nessun sviluppo di gas.	Id. id.
Piombo	Si ha formazione di solfato e poi biossido [2]. Reazione abbastanza rapida dapprima, poi lentissima, in seguito certamente alla formazione dell'ossido — nessun sviluppo di gas.	Id. reazione assai lenta.
Arsenico. . . .	Passa in soluzione (acido arsenioso e arsenico) — reazione rapida — nessun svolgimento di gas.	Id. id. dopo un certo tempo la reazione è più rapida.

	lenta — non si svolge gas.	
Bismuto	**Si forma un composto bianco (ossido o solfato basico) — reazione piuttosto lenta — nessun svolgimento di gas.**	Id. id.
Cromo	Passa in soluzione sotto **forma** di **acido cromico — reazione rapida — lento sviluppo di gas.**	Id. id. **reazione più lenta.**
Selenio rosso	**Passa in soluzione — qualche bollicina gassosa — reazione** piuttosto lenta.	Id. id. **reazione più lenta.**
Selenio bruno	Come per il selenio rosso — **reazione più lenta.**	Id. id. **più lenta reazione.**
Tellurio	Passa un po' in soluzione — **reazione abbastanza rapida** — **nessun sviluppo di gas.**	Id. id. **reazione più lenta.**
Uranio	Il metallo passa in soluzione colorandola in giallo — **reazione** abbastanza rapida — notevole sviluppo di gas.	Id. id. **reazione più lenta.**
Manganese	Passa in soluzione colorandola in **rossastro** quindi probabilmente sotto forma di anione — si nota anche formazione di biossido — reazione assai rapida — notevole sviluppo di gas.	Id. id. **reazione più lenta.**
Ferro	Si os·ida e passa in soluzione — **reazione rapida — sviluppo** di gas.	Id. id.
Nickel	Passa in soluzione — **reazione abbastanza lenta** — **non si nota** sviluppo di gas.	Id. id.
Cobalto	Come per il **nickel; la reazione però è un po' più lenta.**	Id. id.
Palladio	Si ha lento sviluppo di gas — **reazione abbastanza lenta.**	Id. id.
Platino	Reazione lentissima. Vedi lavoro **precedente** Levi e Migliorini.	**Reazione più rapida.**

(¹) Vedi a proposito del mercurio anche le ricerche di N. Tarugi (*Gazz. chim. ital.*, **1903**, I, **pag. 127**).

(²) Vedi il lavoro citato di Levi e Migliorini.

Come si vede, in tutti i casi osservati meno quelli dell'oro e del platino ([1]), i metalli reagiscono coi persolfati o passando direttamente in soluzione o restando indisciolti sotto forma di ossidi o di sali basici: si realizzano così alcune delle previsioni, facili del resto a farsi, che s'eran fatte in principio. In generale la reazione di scomposizione del persolfato è sempre più lenta per l'ammonico che per il potassico mentre nel caso della catalisi col platino s'era trovata se mai la tendenza al contrario. Laddove dunque la scomposizione è puramente catalitica e vien prodotta da un metallo come il platino che non può sensibilmente reagire nè col persolfato nè coi prodotti che derivano dalla decomposizione di questo, è il persolfato ammonico che si manifesta il sale meno stabile; nel caso presente invece dove in massima parte si tratta di vere e proprie reazioni chimiche, le reazioni stesse decorrono quasi sempre più velocemente per il persolfato di potassio: si tratta probabilmente di influenze dovute alla dissociazione che è certo un pò maggiore per il sale potassico.

Nella regola generale non consideriamo il caso del magnesio che col persolfato ammonico dà una reazione eccezionalmente violenta con sviluppo d'ammoniaca e quindi non confrontabile con le altre. Vanno in generale in soluzione come anioni tutti i metalli che nel loro generale comportamento chimico manifestano anche spiccato carattere metalloidico come cromo, manganese, selenio, arsenico, molibdeno, ecc., altri dello stesso tipo come l'antimonio si trasformano in ossidi insolubili: in generale quindi si ha sempre in questi casi un fenomeno di ossidazione da parte del persolfato con intervento dell'acqua. Negli altri casi invece di elementi a deciso carattere metallico, i fenomeni che si osservano sono i seguenti: il metallo passa in soluzione come catione, il persolfato si decompone e qualche volta, ma non sempre, si sviluppa del gas: nei limiti di diluizione studiati i gas erano quasi sempre in così piccola quantità da non poter essere esaminati. Là dove non si nota sviluppo di gas come per es. per il caso dello zinco, nichel e cobalto, i fenomeni più semplici a pensarsi per spiegare i fatti osservati sono o una reazione diretta tra metallo e persolfato senza effettivo intervento dell'acqua come per es.:

([1]) Da recenti ricerche di C. Marie (Phys. Chem. C. Bl. V, p. 21, 1908), pare che anche il platino possa venire sensibilmente ossidato dai persolfati.

$$Zn + X_2S_2O_8 = ZnSO_4 + X_2SO_4$$

oppure un succedersi di reazioni con intervento dell'acqua, come per es.:

$$Zn + X_2S_2O_8 + H_2O = ZnO + H_2SO_4 + X_2SO_4$$

$$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$$

con un risultato che definitivamente è lo stesso: dipenderà dalle velocità relative delle due reazioni se la soluzione resterà neutra o diventerà acida col tempo.

L'interpretazione invece è diversa nei casi in cui si nota sviluppo di gas, casi che sono realmente i più frequenti. Alle diluizioni studiate non fu possibile vedere di che gas si trattasse perchè lo sviluppo, come già accennammo ne era troppo lento: operando però con soluzioni più concentrate di persolfato ammonico e sperimentando qualitativamente con diversi metalli quali ferro, manganese, cadmio, potemmo constatare che in questi casi il gas era idrogeno: parrebbe quindi che, per lo meno per forti concentrazioni, anche l'azione tra metalli e soluzioni di persolfati rientri nel caso generale studiato dal Bringhenti dell'azione dei metalli sulle soluzioni saline. Che l'idrogeno risulti dall'azione del metallo su acido solforico liberato per scomposizione del persolfato non sembra molto probabile perchè lo sviluppo è assolutamente immediato e rapidissimo, bisognerebbe prima pensare ad un'azione catalitica immediata e di un tipo singolare dato il caso specialissimo e precisamente bisognerebbe pensare che prima il metallo catalizzasse violentemente la reazione:

$$X_2S_2O_8 + H_2O = X_2SO_4 + H_2SO_4 + O$$

senza prendervi parte e che poi immediatamente reagisse con l'acido solforico svolgendo idrogeno.

In tal caso però rimarrebbe sempre libero dell'ossigeno che viceversa non si ritrova nei gas sviluppati e che quindi bisognerebbe supporre venisse impiegato ad ossidare un pò del metallo rimasto in eccesso. Tutto ciò pare poco probabile e specialmente pare poco probabile il caso di catalisi contemplato sopra, data la ossidabilità dei metalli in questione. Interessante sarebbe stato di poter seguire contemporaneamente alla scomposizione degli S_2O_8'' anche la variazione dell'acidità della soluzione, ma evidentemente

data la presenza di metalli in condizioni diverse non era possibile pensare a determinazioni acidimetriche di una certa esattezza.

Forse un pò di luce in queste complicate reazioni potrebbe portare la conoscenza delle differenze di potenziale tra i metalli e le soluzioni di persolfati, confrontate con quelle tra i metalli stessi e le soluzioni di solfati, ma noi non vogliamo entrare nel campo di queste ricerche che se mai debbono rientrare piuttosto nello studio iniziato dal D.r Bringhenti. E non vogliamo qui neanche considerare da vicino la possibilità per le reazioni in persolfato ammonico di una ossidazione degli $NH_4^{\cdot}$ ad $NO_3^{'}$ la quale complicherebbe ancor più le cose: di questa reazione si è occupato particolarmente R. Kempf (1) operando sia in soluzione alcalina sia in presenza di sali d'argento e se ne occuperanno ancora particolarmente due di noi in un lavoro di prossima pubblicazione: certo la possibilità ch'essa si verifichi almeno in piccolo grado è da considerarsi e questo naturalmente può influenzare l'andamento generale e la velocità delle reazioni.

Nel complesso ci sembra di poter concludere che le reazioni studiate sono di natura più chimica che catalitica eccettuati i casi del platino e dell'oro: le reazioni decorrono con velocità diversa per i diversi metalli, ma le velocità non sono sempre in evidente relazione nè con l'ossidabilità dei metalli nè con l'attaccabilità loro da parte dell'acido solforico; interviene senza dubbio anche la tendenza a formare sali doppi e complessi e ne risultano quindi tante reazioni particolari per ogni caso e le cui velocità non sono confrontabili tra di loro in modo assoluto essendo influenzate da troppi fattori. Anche la reazione tra metalli e soluzioni di persolfati può rientrare almeno per certe concentrazioni nel caso generale dell'azione dei metalli sulle soluzioni saline.

(1) Berichte d. Deutsch. chem. Gesell, 38, IV, p. 3972, 1905.

Pisa, Istituto di Chimica Generale della R. Università, dicembre 1907.

Sullo stato delle sostanze in acido solforico assoluto.

Nota di G. ODDO ed E. SCANDOLA.

(Giunta il 22 gennaio 1908).

Nell'ultimo fascicolo della Zeitschrift phys. Chemie (¹) è pubblicato un esteso ed interessante lavoro di A. Hantzsch col medesimo titolo.

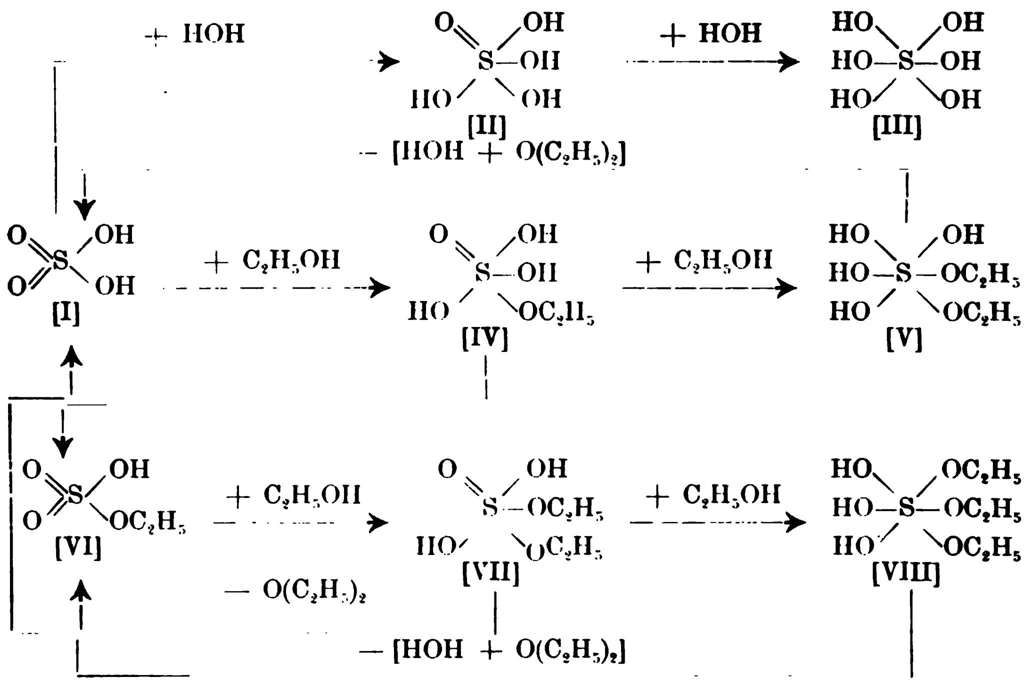
Egli impiega l'acido solforico assoluto come solvente per sostanze inorganiche ed organiche, ne studia il comportamento crioscopico e di conducibilità elettrica, e riesce a raccogliere una numerosa serie di fatti, che tenta di coordinare con un'interpretazione d'indole generale; dalla quale poi è condotto, tra le altre cose, a scegliere quel titolo per la sua memoria, invece dell'altro « L'acido solforico come solvente », che avrebbe lasciato ogni quistione impregiudicata anche nei riguardi del solvente medesimo.

Da più di un anno siamo pure occupati dallo studio dello stesso argomento. Ci hanno spinto ad esso, per diverse vie, parecchi ultimi lavori di uno di noi (Oddo), e cioè:

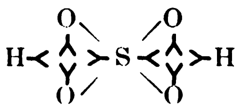
1° L'aver trovato che la nota interpretazione data da Williamson al processo d'eterificazione per mezzo dell'acido solforico non corrispondeva ai risultati delle esperienze; e l'aver ammesso invece per il primo, e forse solo finora, che nel mescolare l'acido e l'alcool si formassero in prima fase i prodotti d'addizione (IV) e (V), come per l'acqua (II) e (III); e da (IV) subito il solfato acido d'etile (VI); il quale, addizionando anch'esso 1 ovvero 2 molecole di alcool, dà (VII) e (VIII).

I corpi (V), (VII) e (VIII) così ottenuti in soluzione, decomponendosi col calore (per l'alcool etilico a circa 140°-145°) debbono fornire evidentemente tutti etere (e (V) anche H_2O); ed inoltre (V) e (VII) acido solforico e (VIII) l'acido etilsolforico, che ricominciano il processo, come mostra il seguente schema (²):

(¹) (1907) 257-312.
(²) Gazz. chim. ital., 1901, a p. 309; Memorie della R. Accademia dei Lincei (1901).



2° L'aver ripreso in generale lo studio della costituzione di tutti gli acidi ossigenati con i concetti nuovi di mesoidria e divisibilità della valenza — diverso questo dall'altro di valenza parziale supplementare di Thiele — introdotti per il primo da uno di noi ([1]), pei quali all'acido solforico fu attribuita la formola:



3°) L'aver dimostrato che l'anidride solforica fibbrosa è dimera (S_2O_6) di quella liquida a temperatura ordinaria (SO_3) ([2]); per cui era da ricercare, come con altri corpi anche con l'acido solforico, se col polimero si potesse avere un prodotto d'addizione $H_2S_3O_{10}$, analogo al pirosolforico $H_2S_2O_7$ che si ottiene con SO_3.

Le nostre ricerche non hanno potuto avere quella rapidità di sviluppo che avremmo desiderato a causa principalmente del grave accumulo d'insegnamenti e d'attribuzioni che pesa sul personale

([1]) Gazz. chim. ital., (1907) *a*, p. 101 ed Atti del Congresso internazionale di chimica applicata di Roma.
([2]) Gazz. chim. ital. (1901) *b*, 158.

di questo laboratorio — uno dei più frequentati d'Italia da aspiranti alla laurea in chimica pura e chimica e farmacia, con mezzi ed aiuti tuttavia inadeguati, per numero, al lavoro didattico che si deve compiere.

Però fin dall'anno scorso abbiamo ottenuto i primi risultati interessanti col metodo crioscopico, come è quello del metodo di preparazione dell'acido solforico assoluto, descritto ora da Hantzsch, fondato sul concetto della temperatura più elevata di congelamento; mentre il noto metodo di Marignac non ci aveva condotto mai a raggiungere lo scopo preciso, principalmente per la difficoltà di separare del tutto le acque madri, contenenti in soluzione le impurezze, dai cristalli dell'acido assoluto, che restano sospesi in gran parte dalla massa liquida.

Difatti nelle lezioni di chimica generale di uno di noi dello scorso anno scolastico, raccolte stenograficamente dallo studente Fantaguzzi, dopo la descrizione del metodo di Marignac si leggono queste parole « Nel nostro laboratorio si è riusciti ad ottenere acido solforico assoluto con un metodo più semplice. Si mescola l'acido solforico puro comune con una quantità sufficiente d'anidride solforica, sino ad avere un acido solforico anidro contenente un po' d'anidride solforica (o più esattamente d'acido pirosolforico). Questa sostanza disciolta abbassa il punto di congelamento, che dovrebbe essere di 10,°5. Aggiungendo acqua goccia a goccia e determinando ad ogni aggiunta la temperatura di congelamento, si osserva che, man mano che l'anidride solforica in eccesso vien trasformata dall'acqua in acido solforico, la temperatura di congelamento si va innalzando fino ad un massimo, che corrisponde all'acido solforico anidro e ritorna a diminuire per ulteriore aggiunta di acqua ».

Se in queste nostre ricerche siamo stati quindi contrariati dall'aver trovato un così valoroso concorrente in un campo da moltissimi anni oramai trascurato da tutti, le nostre osservazioni sperimentali conservano però ancora tutto il loro interesse; perchè, tra le altre cose, alcune di esse non collimano con la interpretazione d'indole generale che ha dato Hantzsch dei suoi risultati, e la rendono anzi inaccettabile, come mostreremo nelle conclusioni.

I. — Apparecchio.

L'apparecchio da noi usato è molto più semplice di quello impiegato da Hantzsch e non presenta minori garanzie nel suo impiego.

La preparazione in grande del solvente viene da noi compiuta in un tubo crioscopico del modello ordinario di Beckmann, della capacità di circa cc. 200. Vi s'introduce acido solforico puro del commercio, ridistillato in apparecchio di platino, levando le prime e le ultime frazioni, e si rende leggermente fumante con l'aggiunta d'un po' di più della quantità calcolata d acido pirosolforico necessario per renderlo assoluto, fornitoci dalla casa Kahlbaum e contenente il 50 % d'anidride solforica; si raffredda con ghiaccio ed acqua a doppio bagno, agitando; e si provoca la cristallizzazione con l' innesto preparato a parte. L'acqua si aggiunge goccia a goccia mediante una pipetta Beckmann, avente il tubo d'uscita del liquido così capillare da dar gocce di piccolissimo volume. Si osserva così da una determinazione all'altra l'innalzamento del punto di congelamento, come si è detto, sino a raggiungere un massimo, o ad incominciare appena a ridiscendere, ciò che capita più spesso. Il massimo da noi trovato in determinazioni eseguite a tale scopo con un termometro a zero fisso già controllato, fu di 10°,43; e nel modo più esatto l'abbiamo potuto raggiungere così operando: quando vi si era vicini si teneva per qualche istante aperto il braccio laterale del tubo crioscopico per fare assorbire un po' d'umidità dall'atmosfera, poscia si chiudeva, si agitava e si determinava il punto di congelamento, e così sino a tanto che incominciava una leggera discesa. A questo modo riesce facile con una serie di tentativi di carpire l'apice, con un errore d'osservazione di qualche millesimo di grado.

Nelle ricerche crioscopiche l'impiego d'un acido contenente piccolissime quantità d'acqua non altera per nulla i risultati. Lo stesso non è da dire invece dell'anidride solforica libera, della quale bastano tracce per provocare delle decomposizioni, come ha osservato anche Hantzsch.

L'acido anidro così ottenuto vien da noi conservato in bottiglia a tappo smerigliato, che si pone sotto una campana di vetro a perfetta chiusura, contenente un vasetto con anidride fosforica. Al momento d'impiegarlo ne preleviamo una certa quantità per

mezzo d'una grande pipetta della forma rappresentata dalla figura 1ª; in essa abbiamo piegato ad U per un tratto il tubo per potervi lasciare nel gomito qualche goccia d'acido, che garantisce la massa dall'azione dell'umidità.

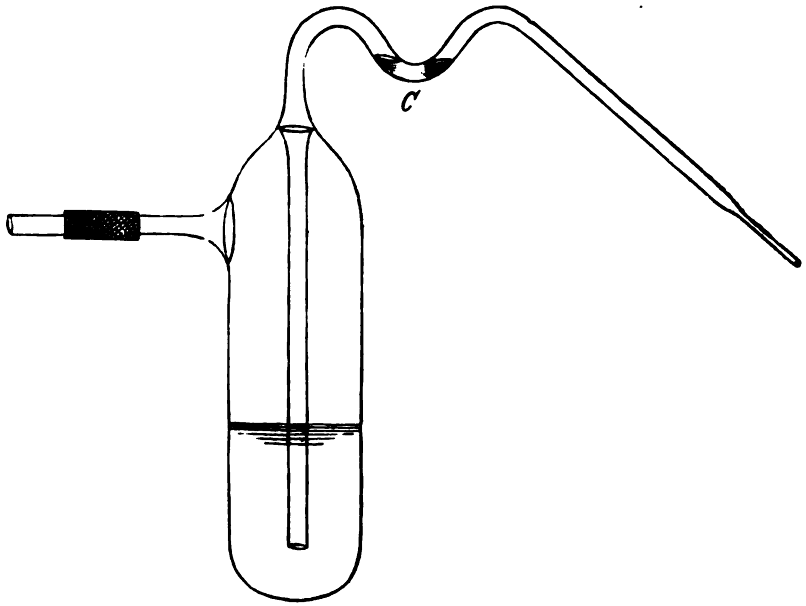


FIG. 1.

L'acido che s'impiega vien pesato per differenza. Quello che rimane nella pipetta conserva il punto di congelamento inalterato per un giorno e più, protetto, come si lascia sempre, da una parte dal turacciolo di gomma, e dall'altra dall'acido del gomito. Prima di farne un nuovo prelevamento per altra serie di determinazioni si scacciano quelle gocce che sono state a contatto con l'aria, e si lava il tubo che le ha contenute facendovi arrivare un po' d'acido assoluto della pipetta; si lascia poi nel gomito la solita goccia che lo chiuda e si ritorna a pesare; e così sempre per una serie di prelevamenti.

Fig. 2.

Il tubo crioscopico da noi usato è quello di Beckmann, nel quale solamente abbiamo sostituito ai turaccioli di gomma o di sughero quelli di vetro a smeriglio, come mostra la figura 2.

Per l'agitatore è bastato questo semplice artifizio; al tubicino del coperchio per il quale deve passare, abbiamo adattato un tubo di gomma a pareti spesse, di cui si chiude l'apertura superiore con una piccola bacchetta di vetro, mentre nello spessore delle pareti di gomma si fa passare il filo di platino che serve da agitatore, e si muove a mano: la resistenza è poca, specialmente se si è lubrificato un po' questo meato; e la chiusura è completa.

Il termometro differenziale da noi usato fu fatto costruire appositamente con una scala lunga 10°, divisi in cinquantesimi di grado. L'innesto vien preparato in un tubo da saggio a pareti spesse, chiuso da turacciolo di gomma, attraverso il quale passa una bacchetta di vetro dentellata per facilitare l'adesione dei cristallini. Quando esso incomincia ad idratarsi lascia sempre alla superficie della massa solidificata un leggero strato liquido, il quale si raccoglie talvolta in una goccia, che rimane liquida; ed è allora necessario rimuoverlo. Usiamo tuttavia, quanto ci è possibile, la cura d'evitare l'uso dell'innesto; e questo scopo si raggiunge spesso facendo in modo che nella fusione della massa solidificatasi rimanga una piccolissima quantità di cristalli in fondo al tubo crioscopico; questi non impediscono del tutto il fenomeno della soprafusione, ma lo limitano di molto; resta però sufficiente a permettere una piccola salita di mercurio nel termometro al momento in cui sopraggiunge la solidificazione e quindi la lettura esatta della temperatura.

Altra cura è quella d'evitare di far parecchie determinazioni di congelamento della medesima soluzione, quando si è costretti

a far l'innesto; poichè, per quanto si operi rapidamente, l'apertura del tubo crioscopico e l'introduzione dell'innesto arrecano sempre un assorbimento d'umidità dell'atmosfera, e quindi un abbassamento nel punto di congelamento. Nel caso in cui si sia costretti, per motivi accidentali, a ripetere più volte una medesima determinazione conviene calcolare le concentrazioni successive come isolate, tenendo conto soltanto dell'ultima lettura di ciascuna per quella che segue, affinchè gli errori non si sommino.

Cure non minori abbiamo posto nella preparazione allo stato perfettamente anidro delle sostanze da cimentare. E poichè nelle esperienze da noi ora esposte erano liquide a temperatura ordinaria, per raggiungere quello scopo, dopo averle disidratate come sarà descritto caso per caso, le abbiamo distillate, togliendo le prime e le ultime frazioni, e raccogliendo quella intermedia, a punto d'ebollizione costante, in una pipetta della forma della fig. 3, che dob-

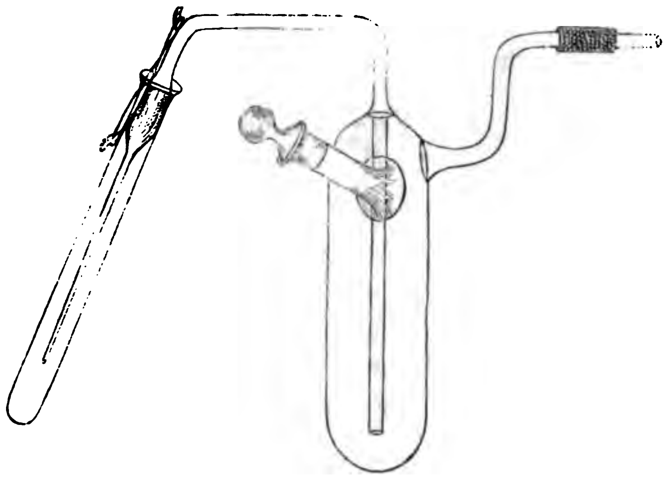


Fig. 3.

biamo all'abilità nel lavorare il vetro dell'assistente dott. G. Anelli e che per mezzo del tubo laterale a smeriglio, di cui è munita, si può adattare a smeriglio all'apparecchio distillatorio, poi chiudere col turacciolo a smeriglio e pesare.

Nello spingere i liquidi (solvente o sostanze da cimentare) dalle relative pipette nel tubo crioscopico si usava una pera di gomma, e l'aria si faceva passare attraverso un tubo a bolle con-

tenente acido solforico. In ogni determinazione abbiamo impiegato da gr. 25 a 30 di solvente.

II. — DETERMINAZIONE DELLA COSTANTE CRIOSCOPICA DELL'ACIDO SOLFORICO ASSOLUTO

Le sostanze da noi prescelte per la determinazione dell'abbassamento molecolare del punto di congelamento dell'acido solforico assoluto furono parecchie; ma non tutte ci condussero a risultati attendibili; alcune perchè insolubili o quasi, come il bromo, l'essane sintetico, il tetraclorometane; altre perchè reagiscono.

Risultati costanti in ripetute esperienze abbiamo ottenuto impiegando l'ossicloruro di fosforo ed il cloruro di solforile. Vennero purificati semplicemente per successive distillazioni frazionate, e raccolti per l'esperienza nella pipetta descritta avanti.

A. Hantzsch delle sostanze inorganiche non dissociabili riuscì a trovare soltanto il tellurio, poco solubile, ed il quale secondo l'autore pare formi in soluzione un acido $Te(H_2SO_4)n$, perchè si mostra monoatomico.

Ossicloruro di fosforo.

M = 153,5

Concentrazione	Abbass. termom.	Abbass. molecolare
1,1525	0,489	65,13
1,1570	0,515	68,31
3,7140	1,755	72,53

Cloruro di solforile.

M = 133,94

Concentrazione	Abbass. termom.	Abbass. molecolare
0,3765	0,187	66,53
0,7041	0,365	69,47
1,0453	0,552	70,76
1,5496	0,832	71,95
2,582	1,255	65,14
2,876	1,415	65,88
3,287	1,640	66.85
3,686	1,855	67,43
4,304	2,150	66,96

Abbass. molecolare medio di tutte le determinazioni: 68,07.

E' questo il valore della costante empirica da noi adottato. Esso va di accordo abbastanza bene con quello che si calcola con la nota formola di Van't Hoff:

$$K = \frac{0,02 \,.\, T^2}{\lambda}$$

Ad A. Hantzsch difatti è sfuggito che il calore latente di fusione dell'acido solforico era già stato determinato, oltre che inesattamente da Berthelot, anche da Pickering ([1]) il quale l'aveva trovato uguale a 24,03. Sostituendo questo valore a λ per il punto di fusione 283°,43 da noi trovato, in gradi assoluti, per l'acido solforico, si ha $K = 66,86$ A. Hantzsch invece ha trovato $K = 70,02$.

III. — COMPORTAMENTO DELL'ACQUA.

I risultati da noi ottenuti per l'acqua concordano con quelli di Hantzsch:

Concentrazione	Abbass. termom.	Peso molecolare
0,230	1.386	11,3
0,120	0,609	13,47
0,239	1,333	12,22
0,468	2,853	11,17
0,708	4,257	11,32
0,814	4,850	11,43
0,3805	2,466	10,505
0,693	4,180	11,28

Nel calcolare le concentrazioni si tenne anche conto della quantità d'acido solforico che si combina con l'acqua a formare H_4SO_5.

Come si vede, anche noi abbiamo ottenuto dei valori corrispondenti a circa $^2/_3$ di 18, peso molecolare dell'acqua, per concentrazioni di molto superiori a quelle usate da Hantzsch, il quale non andò più oltre di 0,4321 $^0/_0$. Ciò è particolarmente interessante contro l'interpretazione data da Hantzsch sullo stato dell'acqua in soluzione nell'acido solforico, come mostreremo nelle conclusioni.

([1]) Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tabellen, III Aufl. 470 (1905).

IV — Comportamento della piridina e della chinolina.

Di tutte le sostanze organiche finora da noi studiate ci limitiamo in questa nota preliminare ad esporre i risultati ottenuti con la piridina e la chinolina, perchè esse valgono più che ogni altro a mostrare la inattendibilità delle idee di A. Hantzsch sullo stato delle sostanze ossigenate in soluzione nell'acido solforico.

L'una e l'altra base furono preparate del tutto anidre distillando quelle fornite come tali da Kahlbaum, dopo averle trattate con un po' d'acido solforico fumante. Avviene che assieme all'acqua, che le basi possono contenere, si combina con l'acido una parte di esse, che si potrà poi ricuperare; però quella porzione che rimane libera distilla a temperatura costante ed è assolutamente anidra e pura. È un metodo questo di cui si può consigliare l'applicazione pratica anche nel caso si abbia a disposizione della piridina contenente molta acqua. Il prodotto da usare nelle esperienze crioscopische veniva raccolto nella distillazione nella pipetta descritta avanti.

Il peso molecolare delle due basi fu calcolato come solfato acido. Ecco il risultato ottenuto, tenendo conto sempre, nel calcolare la concentrazione, della quantità d'acido che si è combinata con la base per fornire questi sali. Essi precipitano subito allo stato solido quando la base viene a contatto con l'acido; ma agitando si sciolgono facilmente nel resto del solvente.

Solfato acido di piridina.

$$C_5H_5N.H_2SO_4 = 177$$

Concentrazione	Abbass. term.	Peso molecolare
4,025	2,953	92,79
5,123	3,963	88,00
2,625	2,058	86,83
1,058	0,870	82, 8
2,137	1,800	80,82
4.076	3,302	84,02

Il peso molecolare quindi corrisponde esattamente alla metà di quello calcolato per il solfato acido di piridina, che sarebbe

$$\frac{177}{2} = 88,5.$$

Solfato acido di chinolina.

Concentrazione	Abbass. term.	Peso molecolare
2,539	1,510	114,4
2,281	1,336	116,2
4,137	2,501	112,6
6,487	3,790	116,5

Anche questo solfato acido si trova dissociato esattamente in due ioni in soluzione nell'acido solforico, difatti:

$$\frac{227}{2} = 113,5.$$

Eravamo sul punto d'intraprendere lo studio di conducibilità elettrica dell'acido solforico assoluto e di queste soluzioni, quando comparve la memoria di Hantzsch.

V — Riepilogo e conclusioni.

I risultati che ci siamo limitati ad esporre in questa memoria mostrano anzitutto che già da tempo noi eravamo riusciti a preparare l'acido solforico assoluto fondandoci sul nuovo criterio del massimo punto di congelamento, adottato pure da Hantzsch; ne avevamo determinato la costante crioscopica, con una scelta di sostanze inorganiche più adatta allo scopo di quelle che riuscì a trovare A. Hantzsch; ne avevamo trovato la proprietà d'agire come elettrolita sia rispetto al prodotto d'addizione con l'acqua (e così pure con gli alcoli e altre sostanze di cui pubblicheremo tra breve lo studio), sia rispetto alla piridina e chinolina, due basi anch'esse meglio scelte di quelle a cui fece ricorso Hantzsch, perchè è nota da tempo la loro resistenza, e specialmente della prima, ad essere attaccate dall'acido solforico; e tutto disponendo d'un apparecchio che sostanzialmente è quello ordinario di Beckmann, al quale abbiamo apportato le modificazioni semplici credute opportune per evitare assorbimento d'acqua sia dall'atmosfera, che dai turaccioli

Ma i risultati ottenuti con l'acqua a concentrazione un po' elevata e quelli con la piridina e chinolina hanno acquistato un' importanza nuova dopo la pubblicazione della memoria di Hantzsch e l'ipotesi da lui emessa sullo stato in cui si trovano le sostanze in soluzione nell'acido solforico. Su questa ipotesi e le esperienze

dalle quali l'ha ricavata siamo costretti a soffermarci alquanto, limitandoci alle ricerche crioscopiche, perchè le sole che noi abbiamo finora pure eseguito.

Le sue numerose determinazioni lo condussero a raccogliere parecchi risultati interessanti:

Alcuni acidi energici, cioè il tricloro-acetico, l'ossalico e il picrico, che sono fortemente ionizzati nell'acqua, non lo sono affatto nell'acido solforico assoluto, nel quale danno peso molecolare normale; e così pure il pirosolforico e l'acido Te $(H_2SO_4)_{12}$, che egli suppone si formi nel disciogliere il tellurio in acido solforico; si potrebbe quindi pensare che l'acido solforico non ionizzi gli acidi in soluzione.

Invece l'acido dicloroacetico dà il peso molecolare $^9/_{10}$ del normale ed è quindi dissociato di $^1/_{10}$; l'acido nitrico è completamente dissociato in due ioni, perchè dà il peso molecolare metà del normale; e, fatto ancora più strano, alcuni acidi organici deboli, cioè l'acetico, il benzoico ed il cianurico (pochissimo dissociati nell'acqua) il fosforoso ed il monocloroacetico (alquanto dissociati nell'acqua) dànno nell'acido solforico pesi molecolari corrispondenti a $^2/_3$ del normale; e così pure gli acidi malonico, fumarico ed isoftalico; mentre il succinico, il maleico e l'ortoftalico sono dissociati a metà.

Un fatto ancora più degno di nota è che questo grado di dissociazione di $^1/_3$ mostrano i prodotti d'addizione che si formano tra acido solforico ed acqua, alcool metilico, dimetilpirone, etere etilico, antrachinone, etere acetico, aldeide acetica, che l'autore suppone si formi sciogliendo la metaldeide, mentre dalla paraldeide mostra la dissociazione a metà.

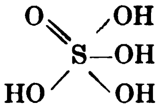
Dissociati pure di $^1/_3$ sono i solfati acidi dei metalli monovalenti e di ammonio, di diazoniobenzina, tribromoanilina e benzamide.

Hantzsch crede inverosimile che questo grado di dissociazione così frequente di $^1/_3$ delle varie sostanze disciolte in acido solforico si possa attribuire ad una trasformazione fondamentale del solvente; ma non dà alcuna ragione. Ritiene invece che sia dovuta:

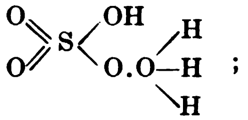
1) Alla tendenza, o meglio limite di possibilità, che hanno tutti i solfati acidi sia dei metalli monovalenti, che di ammonio, di diazonio, ecc. a dissociarsi soltanto di un terzo in soluzione nel-

l'acido solforico, a causa della comunanza dell'ione HSO_4 della loro molecola con quello del solvente, anch'esso in parte dissociato.

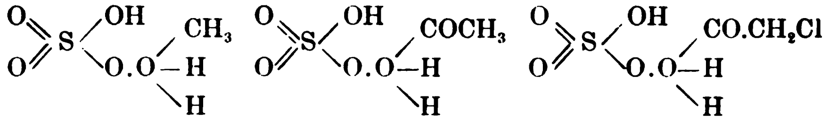
2) Alla facilità con cui quasi tutti i composti ossigenati disciolti nell'acido solforico, secondo l'autore, dànno dei sali di ossonio, che, a traverso la parola idrossonio, chiama d'idronio (ma ingiustamente, perchè ha fatto così sparire la radice del nome dell'elemento che darebbe il tipo ammonio), sali che, come gli altri solfati acidi e per il medesimo motivo della retrogradazione ionica del solvente, sarebbero dissociabili solo di $^1/_3$. Quindi secondo Hantzsch l'acqua disciolta in acido solforico darebbe non ciò che si pensava finora:



bensì il solfato acido d'idronio:



e analogamente l'alcool metilico darebbe il solfato acido di metilidronio (I), l'acido acetico quello di acetilidronio (II), l'acido cloroacetico quello di cloroacetilidronio (III) ecc.



[I] [II] [III]

Col crescere della negatività del radicale unito al carbossile diminuirebbe la tendenza alla formazione dell'idronio; e perciò l'acido dicloroacetico si troverebbe soltanto dissociato di circa $^1/_9$, ed il tricloroacetico affatto.

La dissociazione dell'acido nitrico esattamente in due ioni sarebbe invece dovuta a completa ionizzazione, che gli acidi energici subiscono nell'acido solforico come tali.

Tutto questo si potrà ritenere ingegnoso; ma non è certamente accettabile sia per i fatti raccolti dallo stesso Hantzsch, sia, più specialmente, per quelli che noi ora pubblichiamo.

Ed invero non si capisce come la retrogradazione ionica ammessa dall'autore per i solfati acidi non avvenga pure per l'acido nitrico, che ha anch'esso un ione comune col solvente, cioè l'idrogeno;

$$HSO_4 \, , \, H$$
$$NO_3 \, , \, H$$

e non avvenga nemmeno col prodotto d'addizione con l'aldeide acetica; mentre avverrebbe completamente con gli acidi $H_2S_2O_7$ e $Te(H_2SO_4)n$, anch'essi da ritenersi molto energici. Così pure non si capisce come mai non gli sia venuto in mente, nella moltiplicità d'esperienze seguite, di cimentare concentrazioni più elevate di quelle alle quali egli si è limitato: se la retrogradazione ionica fosse stata la vera causa della dissociazione di $^1/_3$, col crescere della concentrazione avrebbe dovuto sparire la proporzionalità tra la concentrazione medesima ed il peso molecolare. Le nostre esperienze con l'acqua invece dimostrano che essa persiste anche per concentrazione doppia di quella usata da Hantzsch (1).

Non si capisce nemmeno come egli abbia potuto ritenere più prossima ad un terzo la dissociazione del solfato acido di ammonio, (cioè 66,66 $^0/_0$ del peso molecolare) invece che alla metà, quando i quattro valori da lui ottenuti sono 56, 57, 57 ,59 $^0/_0$ del peso molecolare medesimo. Questi risultati dovevano renderlo per lo meno più circospetto nel generalizzare, ammettendo senz'altro « Die normalen Aminbasen der Fettreihe, aber auch die Anilinbasen werden natürlich analog dem Ammoniak zu sauren organischen Ammoniumsulfaten gelöst und müssen sich daher ebenso wie Ammonium und Diazoniumsulfat, also genau wie Alkalisulfate verhalten. Ihre Untersuchung war deshalb überflussig » (2).

Il comportamento della piridina e della chinolina da noi dimostrato, i cui solfati acidi nell'acido solforico assoluto sono dissociati a metà finisce di dimostrare del tutto infondato il ragionamento di Hantzsch sulla retrogradazione della ionizzazione del

(1) Altre esperienze successive che pubblicheremo in altra nota, ci hanno dimostrato che tale proporzionalità persiste ancora sino alla concentrazione di 4,041 di H_2O corrispondente a 26,02 $^0/_0$ di H_4SO_5.

(2) Pag. 278.

solvente e l'ipotesi degli idroni, che vorremo ritenere sparirà assieme col nome.

Se questi ossoni possono formarsi in alcuni casi, come col dimetilpirone, non è da escludere che in altri si formino prodotti d'addizione a tipo diverso, come con l'acqua, gli alcool ecc. Ciò cercheremo dimostrare in prossimi lavori sperimentali. Secondo noi il problema dell'acido solforico come solvente, contrariamente a quanto ammette a priori Hantzsch, va studiato in principale misura rispetto alla costituzione della molecola del solvente medesimo ([1]).

Pavia, Istituto di chimica generale dell'Università 31 dicembre 1907.

Sui sali di Roussin.

Nota V di I. BELLUCCI e P. DE CESARIS.

(Giunta il 26 gennaio 1908).

In una Nota pubblicata recentemente ([2]) abbiamo dimostrato che ai nitrosolfuri della prima serie compete un peso molecolare semplice, corrispondente alla formola generale $[Fe^4(NO)^7S^3]R'$, traendo tale conclusione dai valori trovati per Λ nella conducibilità elettrica del nitrosolfuro sodico.

Stabilito questo punto essenziale ci è sembrato necessario, prima di procedere oltre nelle nostre indagini, di confermare la formola suddetta, ricercando la quantità di ossigeno che viene consumata da una molecola di nitrosolfuro. In presenza di un ossidante ap-

([1]) Io spero poter dimostrare con una serie di lavori sperimentali, in corso nel laboratorio che dirigo, che il comportamento chimico e fisico diverso dei vari acidi, dipende essenzialmente dal rapporto numerico che corre tra atomi di idrogeno e quelli di ossigeno, legati al gruppo funzionale acido, rapporto che, prevenendo quelle pubblicazioni, rappresenterò fin da ora con le espressioni generali le quali varranno a classificare i diversi acidi:

XHO_2 , XHO_3 , XHO_4 ;
XH_2O_2 , XH_2O_3 , XH_2O_4 ; XH_2O_5 ;
XH_3O_2 , XH_3O_3 , XH_3O_4 ; XH_3O_5 ; XH_3O_6 ;
XH_4O_2 , XH_4O_3 , XH_4O_4 ; XH_4O_5

semplici o multiple. G. ODDO.

([2]) Bellucci e Carnevali, Gazz. chim. ital., *38* (1) pag. 70 (1908).

propriato (nel nostro caso il permanganato) ed in condizioni opportune, la molecola del nitrosolfuro va incontro ad una demolizione ed ossidazione totale, di modo che la quantità di ossigeno consumata non può fornirci alcun criterio circa il grado di ossidazione dei singoli componenti, ma può soltanto darci una ind cazione sicura se nella molecola stessa sia o no contenuto qualche atomo di idrogeno.

Il conoscere con sicurezza questo ultimo dato non appariva invero superfluo, giacchè non era affatto improbabile che nella molecola così complessa dei nitrosolfuri, la quale si genera in condizioni tanto poco definite, fossero presenti uno o due atomi di idrogeno che potevano facilmente essere sfuggiti nelle combustioni analitiche, di per se stesse abbastanza difficili e delicate.

Allo scopo suddetto noi abbiamo eseguito in opportune condizioni delle titolazioni con permanganato, sopra il nitrosolfuro potassico, ottenuto purissimo per ripetute cristallizzazioni dall'acqua.

Ecco i risultati ottenuti:

I. Gr. 0,09738 di $Fe^4(NO)^7S^3K,H^2O$ hanno consumato gr. 0,06948 di ossigeno.

II. Gr. 0,06492 di $Fe^4(NO)^7S^3K,H^2O$ hanno consumato gr. 0,04608 di ossigeno.

Da questi dati si ricava che la molecola $Fe^4(NO)^7S^3K,H^2O$ consuma nella sua totale ossidazione:

	I	II
Atomi di ossigeno	26,1	26,07

mentre teoricamente, affinchè tutti gli elementi che la costituiscono giungano al loro grado massimo di ossidazione (come ci siamo assicurati che sono pervenuti nelle titolazioni da noi eseguite) si richiedono 26 atomi di ossigeno. Con ciò si esclude che la molecola dei nitrosolfuri contenga dell'idrogeno e resta confermato che essa realmente corrisponde alla composizione

$$[Fe^4(NO)^7S^3]R'$$

Stabilito che ai nitrosolfuri della prima serie appartiene un peso molecolare semplice e confermato per diverse vie che essi con sicurezza corrispondono alla composizione rappresentata dalla

formola $[Fe^4(NO)^7S^3]R'$, non resta che ad inoltrarsi nello studio della costituzione di questi sali così complessi.

È evidente come la questione fondamentale sulla quale si impernia la costituzione dei nitrosolfuri, si basi sul grado di ossidazione che spetta ai quattro atomi di ferro, ed a tale proposito troviamo anzitutto opportuno ricordare alcune proprietà riferentisi ai nitrosolfuri, da noi già descritte in Note precedenti. Abbiamo infatti dimostrato (¹) che due energici riducenti, quali l'idrazina e l'idrossilammina, non agiscono sulla molecola del nitrosolfuro $Fe^4(NO)^7S^3Na,2H^2O$, in ambiente debolmente alcalino, se non formando i rispettivi nitrosolfuri di idrazina e di idrossilammina. Ancora più recentemente abbiamo osservato (²) che una soluzione del sale $Fe^4(NO)^7S^3K,H^2O$ in alcool etilico (al 99 $^0/_0$) si conserva perfettamente inalterata se esposta in vaso chiuso alla luce solare diretta, anche per la durata di più giorni.

A tali fatti, che denotano di per sè soli la completa resistenza che offre la molecola dei nitrosolfuri di fronte a potenti agenti riduttori, siamo ora in grado di aggiungerne altri da noi osservati, i quali vengono non solo a corroborare quelli ora ricordati, ma gettano di per se stessi una gran luce sul grado di ossidazione che dovrà attribuirsi agli atomi di ferro dei nitrosolfuri.

Una soluzione acquosa del sale $Fe^4(NO)^7S^3K,H^2O$ (concentrazione 2 $^0/_0$) posta a bollire e fatta attraversare durante l'ebollizione da una rapida corrente di acido solfidrico, o di anidride solforosa, per oltre un'ora, non ha dato alcun manifesto fenomeno di alterazione e col raffreddamento ha lasciato in entrambi i casi deporre l'originario sale potassico, in condizioni tali di purezza da poterlo senz'altro adoperare per l'analisi. Rimanendo sempre, come è logico, nel campo dei composti del ferro ricordiamo che in identiche condizioni, di fronte a tali riduttori, non resiste il ferricianuro potassico, uno dei sali più stabili e più complessi che annoveri la chimica minerale, mentre all'opposto il prussiato giallo rimane inalterato nel suo tipo $[Fe''Cy^6]R'_4$. Nè, per le conoscenze che si hanno attualmente, si può attribuire ai nitrosolfuri un grado di complessità e quindi di stabilità superiore a quello dei ferri-

(¹) Bellucci e Cecchetti, Gazz. chim. ital., *37* (I), 162 (1907).
(²) Bellucci e Carnevali, loc. cit.

cianuri, nei quali entra il radicale alogenico (CN), il formatore più tipico di anioni complessi.

Abbiamo anche verificato che neppure altri energici riduttori quali l'idrosolfito sodico, la formalina, ecc. aggiunti ad una soluzione bollente del sale $Fe^4(NO)^7S^3K,H^2O$ producono alcuna alterazione. Le conoscenze generali che si hanno a tal riguardo portano a credere che se i potenti riduttori da noi sperimentati si fossero trovati di fronte nella molecola dei nitrosolfuri ad atomi di ferro allo stato ferrico, avrebbero dovuto con ogni probabilità produrre delle manifeste alterazioni. Del resto, se questi fatti di per sè soli non bastassero ad ammettere che il ferro, per lo meno in massima parte, sia contenuto nei nitrosolfuri allo stato ferroso, possono certamente con più efficacia dimostrarlo le esperienze che ora passiamo a descrivere [1].

Lo stato di ossidazione degli atomi di ferro dipende in parte dal modo con cui trovansi collegati i tre atomi di solfo nella molecola $Fe^4(NO)^7S^3R'$. Per decidere se lo solfo si trovi realmente tutto allo stato di solfuro, abbiamo riscaldato una nota quantità del sale $Fe^4(NO)^7S^3K,H^2O$ con acido cloridrico sufficientemente concentrato, entro un palloncino nel quale si manteneva costantemente un'atmosfera di anidride carbonica. Il nitrosolfuro dopo una ebollizione di circa dieci minuti, e dopo avere svolto abbondantemente acido solfidrico, era totalmente passato in soluzione *con il caratteristico colore verdognolo dei sali ferrosi,* lasciando il liquido lattescente per piccole quantità di solfo rimaste in sospensione. Quando più non si svolgevano traccie di acido solfidrico, si aggiunsero alla soluzione lattescente (la quale non conteneva acido solforico) poche goccie di acido nitrico che resero subito limpido il liquido colorandolo nel giallo caratteristico dei

[1] È noto, soprattutto per merito di Pawel, che, trattando a caldo con idrati alcalini un nitrosolfuro della prima serie $[Fe^4(NO)^7S^3]R'$ si separa da ogni molecola di questi un atomo di ferro, allo stato di sesquiossido idrato, sotto forma di polvere rossa pesante e talora anche di lamelle lucenti, mentre contemporaneamente si svolge un atomo di azoto allo stato di N^2O. L'atomo di ferro che si separa allo stato ferrico preesiste come tale nella molecola? O non è piuttosto un atomo di ferro allo stato ferroso che viene nell'atto della precipitazione ossidato da un gruppo NO, il quale si riduce e si svolge per l'appunto allo stato di N^2O?

sali ferrici. Scacciato l'eccesso di acido, si dosò per pesata l'acido solforico formatosi, dopo avere eliminato il ferro.

I. Gr. 0,7393 di $Fe^4(NO)^7S^3K,H^2O$ ⟶ gr. 0,0791 $BaSO^4$.

II. Gr. 0,7014 di » ⟶ gr. 0,0587 $BaSO^4$.

dai quali dati, riferendosi a 100 p. di nitrosolfuro, si ha:

	I	II
Solfo	1,47	1,15

vale a dire della quantità totale di solfo (16,37 %) contenuta nel nitrosolfuro potassico, solo una piccola parte non si svolge come acido solfidrico, rimanendone indietro allo stato elementare una quantità di gran lunga inferiore anche a quella che si calcola per un solo atomo di solfo (5,46 %).

Da ciò può con sicurezza dedursi che tutti tre gli atomi di solfo trovansi nei sali di Roussin allo stato solfidrico e la piccola quantità di solfo che rimane indietro allo stato elementare, se vuole attribuirsi ad ossidazione prodotta da ferro ferrico sopra l'acido solfidrico, può solo riferirsi al massimo ad uno soltanto dei quattro atomi di ferro del nitrosolfuro, facendo però astrazione dal comportamento dei sali di Roussin di fronte ai riduttori.

Per formarci un criterio un poco esatto su tale punto così interessante, noi abbiamo preparato per via secca i due solfosali Fe^2S^3,SK^2 e $2FeS,SK^2$, seguendo le indicazioni dettate da Schneider che fu il primo ad ottenerli [1] e mercè le quali si hanno con splendido aspetto cristallino e si appalesano all'analisi in stato di grande purezza. Questi due solfosali, l'uno, come vedesi derivato dal sesquisolfuro Fe^2S^3, l'altro dal solfuro FeS, trattati con acido cloridrico concentrato a temperatura ordinaria ed in atmosfera inerte si sciolgono completamente, il primo con forte separazione di solfo, il secondo rendendo appena lattescente il liquido. Essi vennero trattati a caldo con acido cloridrico, in atmosfera di anidride carbonica, nelle stesse precise condizioni nelle quali avevamo agito col nitrosolfuro. Lo solfo non svoltosi come acido solfidrico e rimasto dopo lunga ebollizione nell'interno del palloncino fu ossidato con acido nitrico e pesato come solfato di bario.

[1] Pogg. Annal., *136*, 460 (1869).

Gr. 0,5822 di Fe^2S^3,SK^2 dettero in tal modo gr. 0,5556 di $BaSO^4$ donde si deduce:

Calcolato per Fe^2S^3,SK^2: solfo 40,30; trovato: solfo 13,10. vale a dire, nel caso del solfosale ferrico rimane indietro circa un terzo dello solfo totale, a causa evidentemente dell'ossidazione dell'acido solfidrico per opera del cloruro ferrico. Al contrario il solfosale ferroso $2FeS,SK^2$ non ha lasciato indietro nelle stesse condizioni che una quantità molto piccola di solfo, niente affatto paragonabile alla forte quantità liberatasi dal solfosale ferrico.

Ponendo in raffronto le quantità di solfo separatesi nelle esperienze ora ricordate, compiute sul sale $Fe^4(NO)^7S^3K$ e sui solfosali Fe^2S^3,SK^2 e $2FeS,SK^2$, risulta molto chiara l'analogia di comportamento fra il nitrosolfuro ed il solfosale ferroso, ed in accordo con quello che sopra abbiamo detto appare chiaramente come il ferro nei sali di Roussin debba trovarsi, per lo meno in massima parte, allo stato ferroso [1]. Per quanto è sicuro che tutto lo solfo trovisi nel sale $Fe^4(NO)^7S^3K,H^2O$ allo stato di solfuro, altrettanto però non è facile stabilire se anche il potassio sia direttamente collegato con lo solfo, ovvero questo sia unito completamente al ferro. Noi vogliamo tuttavia ricordare qualche dato di fatto che può illuminarci intorno a tale punto.

Il nitrosolfuro $[Fe^4(NO)^7S^3]K$ trattato a caldo, in atmosfera di anidride carbonica, con acido cloridrico concentrato svolge come si è detto il suo solfo allo stato di acido solfidrico. Se invece, nelle identiche condizioni, esso si tratta con acido acetico non si ha affatto sviluppo di acido solfidrico. Ciò appare strano se si pensa che il corrispondente nitrosolfuro della seconda serie $[Fe(NO)^2S]K$, che è logico ritenere si aggiri nella stessa orbita di complessità di quello della prima serie, dà invece abbondante sviluppo di acido solfidrico se egualmente trattato con acido acetico. È stato indubbiamente provato dai lavori di Pawel e di K. A. Hoffmann che la base, nei nitrosolfuri della seconda serie, è attaccata direttamente allo solfo, mentre per quelli della prima serie non si sa nulla di

(1) Abbiamo anche eseguito analoghe esperienze col nitrosolfuro della seconda serie $Fe(NO)^2SK$. Questo, trattato con acido cloridrico non troppo diluito, in ambiente di gas inerte, dopo una sufficiente ebollizione fornisce un liquido perfettamente limpido *e col nettissimo colore verde, proprio dei sali ferrosi.*

positivo a tal riguardo, giacchè tutti i tentativi di sintesi diretti ad ottenere eptanitrosolfuri alchilici non hanno mai approdato a nulla. Ciò farebbe ritenere che nei nitrosolfuri $Fe^4(NO)^7S^3R'$ la base non sia attaccata allo solfo [1] in accordo col fatto che l'acido acetico non svolge da essi acido solfidrico, mentre lo svolge dai nitrosolfuri della seconda serie ed anche in parte dai due solfosali Fe^2S^3,SK^2 e $2FeS,SK^2$, per quanto ottenuti per via ignea.

A queste nostre considerazioni che tenderebbero a ritenere i tre atomi di solfo legati tutti direttamente al ferro noi non possiamo però attribuire che quel grado di probabilità imposto dalle poche conoscenze che ancora si hanno al riguardo, specialmente per quello che concerne il passaggio reciproco fra i nitrosolfuri delle due serie.

Da quanto sopra abbiamo esposto risulta:

1° Ai nitrosolfuri della prima serie spetta la formola semplice $Fe^4(NO)^7S^3R'$ ed è escluso realmente che essi contengano qualche atomo di idrogeno.

2° La completa resistenza di tali nitrosolfuri di fronte ai più energici riduttori, mentre d'altra parte essi sono sensibilissimi all'azione degli ossidanti, insieme alle altre particolarità su ricordate, fanno ritenere che in essi gli atomi di ferro trovinsi se non tutti, in massima parte, allo stato ferroso.

3° I tre atomi di solfo contenuti nella molecola $Fe^4(NO)^7S^3R'$ esistono allo stato solfidrico.

Giova riflettere che siamo ancora ai principî dello studio dei sali di Roussin e le ricerche da noi compiute non sono che un modesto ed iniziale contributo intorno a tale questione. Noi crediamo che piuttosto di rivolgere l'attenzione e le ricerche soltanto sulla molecola dei nitrosolfuri convenga allargare in vari sensi le basi sperimentali, poichè altrimenti si correrebbe il rischio di rimanere in un circolo vizioso, soprattutto per il fatto che la molecola stessa demolendosi mette in libertà agenti facili ad essere ossidati a fianco di altri egualmente facili ad essere ridotti, donde la difficoltà di ricavare criteri sicuri e precisi.

[1] A tale proposito vogliamo anche ricordare che l'epta-nitrosolfuro di piombo lascia passare completamente il piombo in soluzione quando viene trattato a caldo ed in atmosfera inerte con acido cloridrico diluito (1 : 5).

Tuttavia, nonostante le difficoltà che presenta, lo studio dei sali di Roussin dovrà essere coltivato sempre con più lena poichè da esso potranno derivarsi nuovi e preziosi criteri circa la funzione di alcuni gruppi, intorno a cui regna ancora grande o completa incertezza. Come sprone a questo studio stanno le suggestive parole dettate dal sommo Mendelejeff nei suoi Grundlagen: « Die Eisennitrososulfide gehören zu den Stickstoffverbindungen, « die noch wenig untersucht sind, die aber mit der Zeit war« scheinlich ein sehr werthvolles Material zur Erforschung der « Natur dieses Elementes abgeben werden. Diese Verbindungen « zeigen mit den gewöhnlichen salzartigen Verbindungen der Mi« neralchemie eine so geringe Aehnlihckeit wie auch die organi« schen Kohlenstoffverbindungen, ... aber ihre Erforschung « verspricht die Entdeckung neuer Gebiete ».

Istituto di Chimica Generale della R. Università di Roma.

Direttore responsabile
Prof. **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Italia, via Ripetta, 39

Sul monobromuromonoacetiluro di magnesio.

Nota II di BERNARDO ODDO.

(*Giunta il 24 gennaio 1908*).

Nel 1904 ([1]) pubblicai che facendo agire l'acetilene sul bromuro di magnesio-fenile aveva ottenuto il monobromuromonoacetiluro di magnesio: $BrMg.C \equiv CH$ secondo l'equazione:

$$HC \equiv CH + C_6H_5MgBr = HC \equiv CMg.Br + C_6H_6$$

Questo composto non era conosciuto fino allora, quantunque quando io incominciai il mio lavoro l'azione dell'acetilene sui composti organo-magnesiaci di Grignard fosse stata già studiata, e con successo, dal chimico russo Iotsitch dal 1902 in poi. Ma nella ricerca letteraria le sue pubblicazioni mi erano sfuggite, perchè purtroppo non si trovano riassunte nel Chemisches Zentralblatt, al quale mi ero affidato; ma soltanto nei Rendiconti del Bullettin ([2]), che non aveva pensato di consultare. Quando per caso potei rintracciarli, assieme con la sorpresa, ho potuto avere anche il piacere di constatare che i risultati miei erano diversi di quelli di Iotsitch, evidentemente perchè diversi erano i composti organomagnesiaci di origine da noi usati. Di fatti mentre io mi era valso di uno di quelli della serie aromatica, Iotsitch aveva impiegato soltanto i composti organomagnesiaci della serie alifatica e segnatamente l'ioduro di magnesioetile; ed era riuscito perciò a sostituire, anzichè uno solo, come me, tutti e due gli atomi di idrogeno dell'acetilene col gruppo $-MgBr$, ottenendo il composto:

$$BrMgC \equiv CMgBr$$

che aveva il comportamento dei composti di Grignard rispetto all'acqua, alle aldeidi, agli acetoni, ecc. Per la sua struttura simmetrica aveva condotto però a preparare soltanto composti col gruppo funzionale acetilenico $-C \equiv C-$ in mezzo alla molecola e tra due radicali uguali, composti cioè che per altra via, facendo uso semplicemente degli acetiluri alcalini, in questi ultimi tempi Moureu ha insegnato a preparare con quella serie numerosa di eleganti ed

([1]) Atti R. Acc. Lincei, 13, II, 177; Gazz. chim. ital., II, *34*, 429.
([2]) Bull. Soc. Chim. de Paris, 28, 922; 29, 208, 209 e 210.

interessanti lavori, troppo nota per sentire il bisogno di riportarli.

Maggiore interesse presentava quindi a priori il prodotto monosostituito dell'acetilene da me ottenuto, perchè prometteva la prima possibilità d'un metodo elegante di sintesi di composti acetilenici monosostituiti, del tipo cioè $R - C \equiv CH$.

Le ricerche che allora potei compiere furono molto limitate, perchè facevano parte della mia tesi di laurea sperimentale, che doveva presentare; e quando ottenni quei primi risultati era arrivata già quasi la chiusura dell'anno scolastico. Il servizio militare che dovetti compiere dopo, come ho rammentato in altra occasione (¹), mi distolse per circa due anni dal continuarle; e quando ho potuto, mi sono affrettato a riprenderle. Comunico in questa nota i risultati ottenuti.

Anzitutto volli ripetere e completare l'analisi del mio prodotto. Come allora, sono riuscito ad isolarlo dalla soluzione eterea, in cui si forma, per mezzo della piridina, ed analizzarlo come prodotto di addizione con questa base, composto del tutto paragonabile alla classe dei composti organomagnesiaci piridici da me scoperta (²).

Nella prima nota pubblicata su questo corpo aveva determinato soltanto il magnesio e l'azoto; ne confermai ora i risultati come si vedrà nella parte sperimentale.

Ne determinai ora inoltre il carbonio e l'idrogeno, il bromo e la quantità di acetilene che si svolge per azione dell'acqua. Tutte le percentuali ottenute corrisposero a quelle calcolate per la formola allora data del composto piridico: $HC \equiv CMgBr.C_5H_5N.O(C_2H_5)_2$ Le piccole differenze sono trascurabili, data la natura del prodotto, che non si presta ad alcuna ulteriore purificazione.

Ne confermai poi in modo ancora più sicuro l'esistenza, facendo agire sulla soluzione eterea, preparata da recente, del monobromuromonoacetiluro di magnesio la corrente di anidride carbonica secca: dopo trattamento con acqua ed acido solforico diluito riuscii a separare l'acido propinico, che mi aspettava, il quale s'era formato secondo l'equazione:

$$HC \equiv CMgBr + CO_2 = HC \equiv C - CO_2MgBr.$$

(¹) Gazz. chim. ital., 37, I, 1907.
(²) Gazz. chim. ital., 34, II, 420, 1904.

Ma se con queste ricerche sono riuscito a togliere la possibilità di ogni dubbio sull'esistenza dell'interessante composto:

$$HC \equiv CMgBr$$

purtroppo ho dovuto constatare che la quantità di esso che si forma è molto scarsa; per cui la speranza di poter avere nelle mani un mezzo di sintesi molto facile dei composti acetilenici monosostituiti finora non è rimasta soddisfatta.

Difatti il rendimento in acido propinico fu molto piccolo, come lo è pure quello del composto piridico. Volli pertanto determinare la quantità che se ne forma, decomponendo con acqua nelle condizioni esposte nella parte sperimentale, e raccogliendo l'acetilene che si sviluppa: ho osservato così che se ne forma soltanto la quattordicesima parte della quantità teorica, trovando la conferma dei risultati ottenuti con l'anidride carbonica.

Questo rendimento scarso mi costringeva a chiarire che cosa avviene quando si fa agire sul bromuro di magnesiofenile prima a lungo l'acetilene e successivamente, senz'altro, l'aldeide benzoica, come ho fatto nella prima nota, nella quale mostrai come da questa reazione sia riuscito ad isolare un idrocarburo p. f. 209°, e due composti ossigenati liquidi, uno a p. e. 155-160° sotto 1 cm. di Hg di pressione e l'altro a p. e. 196-200° alla medesima pressione; in nessuno dei quali però fin d'allora constatai più la presenza del gruppo acetilenico.

Ma lo studio di questa reazione io ho potuto ora facilmente compierlo dopo il mio lavoro precedente sull'« Azione delle aldeidi sui composti organomagnesiaci piridici (¹) » che mi ha condotto ai medesimi risultati che col bromuro di magnesiofenile soltanto, e tutti e due a dei prodotti identici, in parte diversi da quelli che si conoscevano finora sull'azione delle aldeidi sui composti organomagnesiaci.

Mi è riuscito ora agevole identificare i prodotti ottenuti nello studio dell'azione dell'acetilene con gli altri allora descritti; e dimostrare che la loro formazione era da attribuirsi esclusivamente al bromuro di magnesiofenile rimasto in gran parte inalterato, come proverò nella parte sperimentale. Si ottiene inoltre in pic-

(¹) Gazz. chim. ital. *37*, II, 1907.

cola quantità un composto acetilenico, che essendo facilmente decomponibile non sono riuscito ad isolare.

Concludendo quindi, con questo lavoro resta definitivamente dimostrata l'esistenza del nuovo prodotto acetilenomagnesiaco $BrMgC \equiv CH$. Si forma però in piccola quantità nell'azione dell'acetilene sul bromuro di magnesiofenile, sicchè finora la sua preparazione non ha importanza pratica per la sintesi dei composti acetilenici monosostituiti.

La differenza di comportamento dei composti organomagnesiaci alifatici che danno l'acetilene bisostituito di Jotsitch: $BrMgC \equiv CMgBr$ e quelli aromatici da me dimostrato deve evidentemente risiedere nel carattere positivo degli alchili rispetto a quello negativo degli arrili, per cui l'acetilene riesce a spostare completamente i primi con tutti e due i suoi atomi di idrogeno, o soltanto in piccola parte e per un solo atomo di idrogeno i secondi. Resta tuttavia ancora la possibilità di poter trovare un radicale d'idrocarburo a tipo misto, grasso-aromatico, che si lasci spostare dall'acetilene dall'attacco con $-MgBr$ meno facilmente dei radicali alifatici, più facilmente degli aromatici, in modo da fornire un notevole rendimento del prodotto: $BrMg.C \equiv CH$. Queste ricerche faranno parte di un altro lavoro, come pure le altre di cercare di preparare, in notevole quantità, il mio composto acetilenomagnesiaco da quello di Jotsitch, sostituendo uno solo dei due radicali $-MgBr$ con idrogeno.

PARTE SPERIMENTALE.

I.

Monobromuromonoacetiluro di magnesio.

Analisi del composto piridico del monobromuro di magnesioacetilene.

L'ho ripreparato seguendo le norme date nella mia citata memoria; terminata l'aggiunta della piridina l'ho lasciato in riposo per una notte, ho decantato l'etere e dopo aver lavato ripetutamente con nuovo etere anidro ho raccolto il prodotto formatosi su filtro, operando la filtrazione sotto campana ad acido solforico.

Lavato di nuovo con etere, venne in seguito messo ad asciugare nel vuoto su potassa, recentemente fusa, e paraffina,

All'analisi ottenni i numeri seguenti:

1. Sostanza impiegata gr. 0,2900: CO_2 gr. 0,5172; H_2O gr. 0,1120.
2. Sostanza impiegata gr. 0,6110: AgBr gr. 0,4222.
3. Sostanza impiegata gr. 0,5230: AgBr gr. 0,3598.

	Trovato %			Calcolato per
	I	II	III	$C_{11}H_{16}ONBrMg$
C	48,63	—	—	46,74
H	4,29	—	—	5,66
Br	—	29,39	29,27	28,31

Ho riconfermato inoltre le percentuali, precedentemente pubblicate, di magnesio:

Sostanza impiegata gr. 0,2392: MgO gr. 0,0344.

Calcolato per $C_{11}H_{16}ONBrMg$: Mg 8,62; trovato %: Mg 8,65.

Per ciascuna determinazione si preparava prodotto nuovo. Data la natura di esso la differenza nelle percentuali si può considerare come tollerabile. Ogni tentativo per purificarlo riuscì vano sia per la sua facile decomponibilità, sia perchè precipita sempre con altri composti analoghi, dai quali non si riesce a separarlo.

Fra questi vi è certamente il composto piridico del bromuro di magnesiofenile; poichè per quanto a lungo si faccia agire su questo corpo la corrente di acetilene, ne resta sempre notevole quantità inalterata, come mi ha dimostrato lo studio quantitativo dell'azione dell'acqua, oltre a quello dell'anidride carbonica e della benzaldeide.

Del resto sono abbastanza corrispondenti al teorico, per la formola da me data, le percentuali di bromo, magnesio ed azoto; mentre se si piglia a base del composto piridico il prodotto bisostituito di Jotsitch, le differenze nelle percentuali, con qualunque formola, sono molto più notevoli.

II.

Azione dell'anidride carbonica — Nuova sintesi dell'acido propinico.

Fra le proprietà degli idrocarburi acetilenici sodati $R.C\equiv CNa$ una delle più interessanti è quella di fissare direttamente l'anidride carbonica, come dimostrò Glaser [1], con formazione del sale sodico degli acidi a funzione acetilenica:

[1] Zeitschrift für Chemie, IV, 131.

$$\mathrm{R.C\equiv C.C}\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow \mathrm{O}}{\searrow \mathrm{ONa}}$$

e sono noti in proposito i recenti lavori di Arnaud [1] e di Faworsky [2].

Jotsitch [3] dimostrò che la stessa reazione avviene con i composti alogenomagnesiaci. Così l'acetilene fornisce il sale dibromomagnesiaco dell'acido acetilendicarbonico, che, per ulteriore trattamento con acido solforico, dà l'acido acetilenico libero:

$$\mathrm{BrMgC\equiv CMgBr} + \mathrm{2C}\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow \mathrm{O}}{\searrow \mathrm{O}} = \genfrac{}{}{0pt}{}{\mathrm{O}\searrow}{\mathrm{BrMgO}\nearrow}\mathrm{C.C\equiv C.C}\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow \mathrm{O}}{\searrow \mathrm{OMgBr}}$$

Io ho voluto tentare la stessa reazione col monoacetiluro di magnesio alogenato ed ho ottenuto l'acido propinico. La reazione è del tutto analoga alla precedente:

$$1^{0} \qquad \mathrm{HC\equiv CMgBr} + \mathrm{C}\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow \mathrm{O}}{\searrow \mathrm{O}} = \mathrm{HC\equiv C.C}\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow \mathrm{O}}{\searrow \mathrm{OMgBr}}$$

$$2^{0} \quad \mathrm{2HC\equiv C.C}\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow \mathrm{O}}{\searrow \mathrm{OMgBr}} + \mathrm{H_2O} + \mathrm{H_2SO_4} = \mathrm{MgSO_4} + \mathrm{MgBr_2} +$$

$$+ \mathrm{H_2O} + \mathrm{2HC\equiv C.COOH}$$

Il rendimento è però molto scarso e si ottiene invece, come prodotto principale, acido benzoico per il bromuro di magnesiofenile rimasto inalterato.

Io ho operato nel seguente modo:

1. Gr. 90 di bromuro di magnesiofenile in soluzione nell'etere anidro vennero fatti attraversare per il periodo di 10 ore, riscaldando a b. m., da una corrente di acetilene puro e secco. Dopo questo tempo ho aggiunto altro etere anidro ed ho raffreddato il pallone della reazione con un miscuglio di ghiaccio pesto e sale. Ho fatto passare allora una lenta corrente di anidride carbonica purificata e seccata, avendo cura di agitare continuamente il pallone. Ciò si rende indispensabile per evitare che il tubo si ostrui-

(1) Bull. Soc. Chim. de Paris, XXIV, 484; XXXVII, 484.
(2) J. f. prakt. Ch. (2) 27, 423; 37, 220.
(3) Journ. Soc. phys. chim. R. 35, 1269, 1275.

sca e perchè non si abbia aumento di temperatura. L'anidride carbonica in queste condizioni viene assorbita completamente e non si ha sviluppo di acetilene.

Terminato l'assorbimento e tenendo sempre fortemente raffreddato il pallone della reazione, l'ho distaccato rapidamente dal refrigerante e vi ho aggiunto del ghiaccio in pezzi, lasciando in digestione per una notte; dopo questo tempo potei raccogliere 100 cc. di acetilene.

Raffreddando nuovamente con ghiaccio e sale vi aggiunsi infine dell'acido solforico molto diluito, raffreddato per bene: ottenni così due strati, uno etereo e l'altro acquoso. Separato lo strato etereo, messo ad asciugure su $CaCl_2$ fuso, dopo di aver eliminato, riscaldando a b. m., la maggior parte dell'etere, continuai la distillazione alla pressione di 1 cc. di Hg. Raccolsi:

1°) Una discreta porzione intorno a 20° costituita da benzina.

2°) Un'altra piccola porzione fra 80-90°.

3°) Un'altra piccola porzione fra 90-100° di marcato odore di bromobenzina.

4°) Un residuo molto abbondante che per ulteriore riscaldamento distillava rapprendendosi nella canna del refrigerante ed era difenile ed acido benzoico come mi mostrarono, dopo averli separati per mezzo degli alcali, il p. di fus. ed i dati d'analisi, che credo inutile riportare.

La porzione bollente fra 80-90° a 1 cm. di Hg è costituita da acido propinico. All'analisi ha dato i numeri seguenti:

Sostanza impiegata gr. 0,1266; CO_2 0,2395: H_2O 0,0413

Calc. per $HC \equiv C.COOH$: C 51,42; H 2,98; trov.: C 51,59; H 3,62.

III.

Azione dell'acqua.

Ho giá ricordato che per azione dell'acqua i composti di Iotsitch si decompongono, rigenerando l'idrocarburo acetilenico da cui si era partito, analogamente al composto acetilenico da me ottenuto. Qualunque sia quindi la formola che si adotti, è un fatto che esse conducono tutte e due a queste conseguenze, che per l'azione dell'acqua si deve raccogliere una molecola di idrocarburo acetilenico per molecola di acetiluro impiegato:

$$BrMgC \equiv CMgBr + 2H_2O = HC \equiv CH + Mg(OH)_2 + MgBr_2$$

$$HC \equiv CMgBr + H_2O = HC \equiv CH + MgBrOH.$$

L'esperienza venne eseguita nel seguente modo:

Gr. 18 di bromuro di magnesio-fenile in soluzione nell'etere anidro vennero fatti attraversare da una corrente di acetilene puro e secco per la durata di quattro ore, prima a freddo e poi a caldo: dopo questo tempo l'acetilene evidentemente non viene più assorbito, perchè sfugge inalterato.

Sospeso il passaggio di questa corrente, ho continuato a riscaldare per qualche minuto, senza far circolare acqua nel refrigerante, allo scopo di scacciare, per mezzo dei vapori di etere, l'acetilene che si trovava libero nell'apparecchio.

In seguito ho attaccato al tubo ad estremità larga, per il quale aveva fatto arrivare l'acetilene un imbuto a rubinetto ed ho fatto comunicare la parte superiore del refrigerante con quattro bocce unite fra loro contenenti soluzioni ammoniacali di cloruro rameoso. Ho fatto cadere sul composto acetileno-magnesiaco dell'acqua a goccia a goccia. La reazione avviene molto energicamente, precipita della magnesia, dell'etere distilla e si ottiene subito un precipitato nelle bocce contenenti la soluzione di cloruro rameoso, nelle quali l'acetilene viene tutto fissato, come potei assicurarmi, constatando che il gas che fuggiva era tutta aria.

Cessato lo sviluppo ho riscaldato a b. m. mentre faceva passare una corrente di aria per spostare tutto l'acetilene che restava ancora nell'apparecchio. L'acetiluro di rame formatosi venne raccolto su filtro ed indi scomposto con acido cloridrico concentrato.

A tale uopo ho introdotto la poltiglia di acetiluro di rame in un matraccio munito di un tubo ad imbuto e di uno a sviluppo che attaccai ad un azotometro ripieno di soluzione di potassa al 50 %, satura di acetilene.

Ho scacciato completamente l'aria dal matraccio per mezzo di una corrente di anidride carbonica e ho fatto cadere quindi l'acido (metà volume circa) sull'acetilene. Già a temperatura ordinaria incomincia la reazione e si fa anzi troppo viva se si agita la miscela; scaldando leggermente senza agitare, la reazione è regolare. Cessato lo sviluppo ritornai a far passare la corrente di anidride carbonica. Ho raccolto così cc. 151 di acetilene a 14° e 747 mm. di

pressione, corrispondenti a gr. 0,1607 riportati a 0° e 760 mm. di pressione. La teoria ne richiede gr. 1,9425 calcolati alla stessa temperatura e pressione.

Come si vede, qualunque sia la costituzione del prodotto che si forma dopo il passaggio dell'acetilene sul bromuro di magnesiofenile, appena la quattordicesima parte di quest'ultimo ha reagito con l'acetilene, e da ciò che è rimasto dell'acetiluro di magnesio dopo il trattamento con acqua, io non ho potuto isolare che della benzina, del difenile e poche gocce di liquido che passano fra 200-240°. A togliere il dubbio che non sia stato sufficiente l'acetilene che ho fatto passare a traverso il composto di Grignard, ho voluto ripetere l'esperienza dell'acqua dopo aver insistito per dieci ore nel passaggio dell'acetilene e riscaldando per tutto il tempo a b. m.; i risultati ottenuti non sono stati molto diversi dai precedenti.

Da gr. 18 di bromuro di magnesio-fenile io sono arrivato in queste condizioni ad ottenere, cc. 169 di acetilene misurati a 15° e e 760 mm. di pressione, e che corrispondono a gr. 0,1805 riportati a 0° e 760 mm. di pressione.

IV.

Azione della benzaldeide.

Nella prima nota sull'azione dell'acetilene sul bromuro di magnesiofenile io ho studiato anche il comportamento dell'aldeide benzoica. Ottenni allora tre prodotti dei quali uno era un idrocarburo solido e due composti ossigenati liquidi, ma non arrivai a caratterizzarli. Notai però fin d'allora che nessuno dei tre prodotti mostrava la funzione acetilenica.

Le esperienze attuali avendomi dimostrato che la trasformazione del bromuro di magnesio-fenile nel composto acetilenico: $HC \equiv CMgBr$ avviene solo in piccolissima parte e resta molto bromuro di magnesio-fenile inalterato, rivolsi a questo la mia attenzione.

In una mia nota precedente ho dimostrato che la benzaldeide agendo sul bromuro di magnesiofenile di Grignard o su quello piridico da me ottenuto, lascia separare solo quantità piccole di benzidrolo $(C_6H_5)_2.CHOH$ che dovrebbe essere il prodotto principale della reazione; si trova invece l'etere corrispondente $(C_6H_5)_2$

$.CHOCH.(C_6H_5)_2$ e poi in massima parte tre prodotti formati con un processo di riduzione che ancora non ho chiarito, cioè tetrafeniletano $(C_6H_5)_2.CH - CH.(C_6H_5)_2$, alcool benzilico ed etere benzilico.

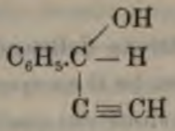
Ora i dati dell'analisi, il peso molecolare, come tutte le proprietà fisiche e chimiche dell'idrocarburo da me ottenuto a p. di fus. 209° (¹) per azione della benzaldeide sul prodotto che risulta dopo il passaggio dell'acetilene sul bromuro di magnesiofenile corrispondono a quelli del tetrafeniletano.

Così nell'analisi di allora io ho trovato i numeri seguenti %: C 93,52; H 6,62; P. m. 302,30; mentre per il tetrafeniletano si calcola %: C 93,42; H 6,60; P. m. 334,00.

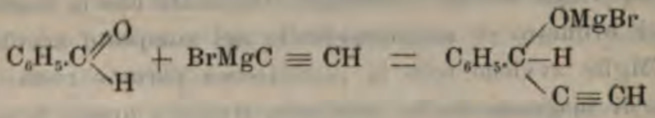
Durante la purificazione di questo idrocarburo dalle acque madri sono riuscito ora a separare anche l'etere del difenilcarbinolo, ed ho dimostrato inoltre che i due liquidi allora isolati erano alcool benzilico ed etere benzilico.

I risultati quindi sono del tutto identici a quelli pubblicati nella mia memoria menzionata, e la formazione di quei corpi anche in questo caso è da attribuirsi all'azione dell'aldeide benzoica sul bromuro di magnesio-fenile, rimasto in gran parte inalterato, come ho detto.

Anche il fenilacetilencarbinolo:



pare che si formi, nella solita piccola quantità, per azione dell'al-l'aldeide sul mio composto acetileno-magnesiaco, secondo l'equazione:



e trattando successivamente con acqua acidulata, come mi hanno

(¹) Nella mia prima nota sull'azione dell'acetilene sul bromuro di magnesio-fenile, si legge come p. di f. dell'idrocarburo 213-214°, invece di 209°. Ciò devesi evidentemente ad uno spostamento di zero nel termometro, poichè lo stesso prodotto della preparazione di allora mi ha dato adesso come p. f. 209°.

mostrato alcuni dati sperimentali d'analisi indiretta, fondati sulla facile decomponibilità di esso in aldeide ed acetilene. Ma credo inutile riportarli.

Pavia, Istituto di Chimica Generale dell'Università, gennaio 1908.

Sui composti solforati del nichelio e del cobalto.

Nota di ITALO e LILIO BELLUCCI.

(Giunta il 26 gennaio 1908).

A portare qualche luce intorno alla controversa posizione del nichelio nel sistema periodico degli elementi, offrono ognora interesse le ricerche tendenti ad esplicare qualche forma superiore di combinazione di tale metallo, nella temporanea e fiduciosa attesa che le future determinazioni del suo peso atomico, effettuate su materiale possibilmente più puro e più opportunamente scelto, dieno la risoluzione diretta e nel senso sperato della importante questione.

È ben naturale che le ricerche suddette debbano svolgersi in parallelo e tenendo sempre di mira il comportamento del cobalto nelle identiche condizioni sperimentali, poichè è appunto dalle possibili nuove differenziazioni nei caratteri dei due metalli, già così nettamente diversi nel loro complesso, che possono sorgere altri criteri preziosi per giudicare della vera posizione che ad essi spetta nell'VIII gruppo della classificazione periodica.

Uno di noi ha già avuto occasione di ricordare ampiamente (¹) gli argomenti tanto numerosi e validi per i quali è giuocoforza mantenere il nichelio nell'antico posto, al di sopra del palladio e del platino, e come non sia possibile scambiarlo di posizione col cobalto, a meno di non recare, tanto nel senso degli omologhi che degli eterologhi, un colpo gravissimo all'ordinamento armonico del gruppo suddetto.

Circa la forma limite di combinazione si sa che tanto il cobalto come il nichelio possono giungere con il grado di ossidazione fino ai relativi biossidi (²), i quali ultimi, seguendo il comporta-

(¹) Bellucci e Clavari, Gazz. chim. ital., *36* (I), 58 (1906).
(²) Hüttner, Zeitschr. Anorgan. Chem., *27*, 101; Bellucci e Clavari, loc. cit.

mento di tanti altri ossidi superiori, manifestano pure il carattere di deboli acidi formando alcuni cobaltiti e nicheliti [1], ben cristallizzati e di notevole stabilità.

A differenza però di quello che avviene per il cobalto, le conoscenze intorno ai gradi di ossidazione del nichelio superiori alla forma NiX^2, si limitano al biossido NiO^2 ed ai relativi nicheliti, non avendo finora approdato a nulla di sicuro i pochi tentativi eseguiti [2] per ottenere qualche altro composto nichelico e non potendo trarre a tale riguardo alcuna deduzione certa dalla esistenza di ossidi intermedi fra NiO ed NiO^2, i quali, allo stato attuale delle cognizioni, possono ben interpretarsi come ossidi di tipo salino.

A complemento degli studi compiuti precedentemente da uno di noi ritorneremo presto in altra Nota ad occuparci degli ossidi superiori del nichelio ed in special modo dell'ossido Ni^2O^3, attratti a ciò dalle recenti ricerche elettrochimiche di Förster [3] e dalle osservazioni ancor più recenti di Zedner [4]. Per ora facciamo soltanto notare che anche ammessa l'esistenza dell'ossido Ni^2O^3, essa non reca che una luce molto incerta sulla trivalenza del nichelio, la quale non può certamente basarsi su questo unico ed attuale rappresentante, interpretabile, secondo quello che ha pure espresso l'autorevole opinione del prof. K. A. Hoffmann (loc. cit.), come la combinazione dei due ossidi NiO^2, NiO.

Per quanto adunque è sicuro che anche il nichelio può manifestare la forma di combinazione tetravalente (se pur molto debolmente, in accordo con la diminuzione di stabilità che decorre nettissima tra le forme tetravalenti degli omologhi platino, palladio e nichelio) per altrettanto, allo stato attuale delle conoscenze, non può dirsi nulla di certo intorno alla forma trivalente del nichelio.

Recentemente il prof. Brauner [5], sulla scorta di alcune sue ricerche sperimentali, ha proposto che per i metalli dell' VIII gruppo

(1) K. A. Hofmann e Hiendlmaier, Berichte, *39*, 3184 (1906); Bellucci e Rubegni, Gazz. chim. ital., *37*, 250 (1907); Bellucci e Dominici, Gazz. chim. ital., *37*, 581 (1907).

(2) Nagendra, Zeitschr. Anorg. Chem., *13*, 16, 1897; Tubandt, id. id., *45*, 73, 1905; Benedict, Journ. Amer. Chem. Soc., *28*, 171, 1906.

(3) Zeitschr. f. Elektroch., *13*, 414 (1907).

(4) Zeitschr. f. Elektroch., *11*, 809 (1905); *12*, 463 (1906); *13*, 752 (1907).

(5) Berichte, *40*, 3371, 1907.

(includendo fra essi i termini di passaggio Cu, Ag, Au) sia stabilita la valenza massima nel modo seguente:

Fe^{VI}	Co^{VI} (?)	Ni^{IV}	Cu^{III}
Ru^{VIII}	Rh^{VI}	Pd^{IV}	Ag^{III}
Os^{VIII}	Ir^{VI}	Pt^{IV}	Au^{III}

ove di saliente va appunto notato che finalmente si comincia a riconoscere per il nichelio la forma limite tetravalente, sorpassando l antica barriera dell'ossido Ni^2O^3, e che, inoltre, per il rame e per l'argento si ammette, a simiglianza dell'oro, la forma limite trivalente (¹). Vale a dire i tre elementi Cu, Ag, Au, i quali, come è noto, possono occupare nel si tema periodico una doppia posizione, avrebbero la forma limite trivalente come termini dell'VIII gruppo e quella monovalente come termini della suddivisione del I gruppo, con che apparirebbe sempre più evidente la funzione collegativa del gruppo ottavo.

Gli omologhi Ni, Pd, Pt, si troverebbero quindi, come vedesi, a costituire il passaggio dai tre elementi Co, Rh, Ir, marcatamente trivalenti, ai tre elementi Cu, Ag, Au, pure trivalenti, sebbene in

(¹) Brauner e Kuzma (loc. cit.) ossidando elettroliticamente l'acido tellurico in soluzione alcalina con l'impiego di anodi di rame, od anche ossidando con persolfato potassico una soluzione di acido tellurico, in presenza di rame, hanno infatti ottenuto dei sali potassici riferibili ad acidi telluro-cupricí di tipi diversi, uno dei quali, ad es., analizzato allo stato umido corrisponde alla formula

$$2K^2O \;,\; Cu^2O^3 \;,\; 3TeO^3 \;,\; x\text{aq}.$$

in cui si ammette, come vedesi, l'esistenza dell'ossido Cu^2O^3. Parimenti il Kuzma ossidando elettroliticamente l'acido tellurico con anodo di argento, ha ottenuto un composto dell'argento trivalente, corrispondente alla formola

$$5Ag^2O^3 \;,\; Ag^2O \;,\; 9TeO^3.$$

Dall'esistenza di questi composti Brauner e Kuzma hanno dedotto per l'appunto che al rame compete la forma massima CuX^3 e, in analogia con l'oro, secondo un'opinione già espressa da Tanatar (Zeitschr. Anorgan. Chem., *28*, 331), hanno ammesso parimenti che anche l'argento può al massimo funzionare da trivalente.

Se la forma MeX^3 appare per l'argento ancora ben poco dimostrata, va ricordato che a proposito del rame essa è corroborata dalle recenti ricerche di Müller (Zeitchr. f. Elektroch., *13*, 25 (1907)) e Müller e Spitzer (Zeitschr. Elektroch., *13*, 133 (1907)), i quali con esperienze elettrochimiche hanno osservato che il rame in ambiente alcalino può all'anodo passare in soluzione come ione $Cu^{\cdot\cdot\cdot}$, per quanto pochissimo stabile.

grado labilissimo nel caso del rame e dell'argento. Nel senso dell'eterologia dovrebbe perciò il platino situato, a differenza del nichel e del palladio, fra due elementi (Ir, Au) *entrambi* nettamente trivalenti, manifestare una tendenza alla forma trivalente maggiore di quella dei suoi due omologhi. E difatti così appare essere in realtà, giacchè sono stati descritti alcuni sali del platino nei quali questo funge chiaramente da trivalente e saremmo anzi molto vicini agli *allumi del platino* ([1]), per quanto L. Wöhler ([2]) abbia provato che l'ossido Pt^2O^3 non è che un miscuglio dei due ossidi PtO e PtO^2 ([3]).

([1]) Devesi al Blondel (Annales des chim. et phys. [8] *6*, 81 (1905) la preparazione di solfati doppi del platino trivalente, derivati dall'acido sesquiossiplatisolforico:

$$[Pt(SO^4)^2]H,aq.$$

Questo acido, che si otterrebbe ben cristallizzato riducendo limitatamente con acido ossalico gli acidi platisolforici del platino tetravalente, neutralizzato con idrati e carbonati, dà sali ben cristallizzati e definiti, sempre della formula generale $Pt^2(SO^4)^3,SO^4M^2$,aq.

Il contenuto in acqua di questi solfati, di vero tipo complesso (i sali di bario non dànno con essi alcun precipitato), è variabile; così da due molecole per il sale potassico, sale ad otto molecole per i sali di sodio e di bario. Come vedesi saremmo appunto sulla strada per giungere agli allumi del platino, per quanto non sia riuscito al Blondel, nemmeno a bassa temperatura, di ottenere dei platisolfati con più molecole di acqua, e tanto meno con 24 molecole. Ricordiamo del resto, ad esempio, che l'allume ammonico di indio, a 36°, si trasforma da normale nell'ottoidrato $In^2(SO^4)^3,SO^4(NH^4)^2,8H^2O$, e che inoltre sono noti, a seconda delle condizioni e della temperatura a cui si formano, allumi di tallio con 3 o 6 molecole di acqua (Locke, Americ. Chemic. Journ., *27*, 280. 1902) ed un'intera serie con 8 molecole di acqua (Piccini e Fortini, Zeitschr. f. Anorgan. Chem., *31*, 451, 1902). Sarebbe di grande interesse l'estendere ai platisolfati del Blondel le bellissime indagini che il compianto prof. Piccini (loc. cit.; Gazz. chim. ital., *35*, 450, 1905) ha eseguito appunto sugli allumi di tallio, nel quale caso egli ha potuto ottenere in miscele isomorfe l'allume $Tl^2(SO^4)^3,SO^4(NH^4)^2,8H^2O$ con l'ordinario allume ammonico.

([2]) Zeitschr. f. Anorg. Chem., *40*, 423, 1904.

([3]) Dopo che questa Nota era già stata presentata per la stampa, è comparso nella Zeitschr. f. Anorgan. Chem., *57*, 398 (1908), un pregevole lavoro di L. Wöhler ed F. Martin sopra un nuovo grado di ossidazione del palladio. È riuscito a questi AA., ponendosi in condizioni sperimentali molto delicate, non solo di ben caratterizzare il sesquiossido Pd^2O^3,aq, ma di preparare anche dei clorosali della formola generale $[PdCl^5]M_1{}^2$.

Per quanto questi clorosali sieno pochissimo stabili e possano ottenersi solo con grandi cautele ed a temperatura molto bassa, tuttavia essi indicano nettamente la tendenza, sia pure debolissima, che ha anche il palladio a funzionare da elemento trivalente.

La forma trivalente del nichelio potrà in seguito essere nettamente dimostrata, ma essa, per quello che oggi conosciamo, in omaggio ai criteri dell'omologia e dell'eterologia, non potrà avere che delle manifestazioni molto deboli, come, a mo' di esempio, e con le debite relazioni, ha la pentavalenza del cromo [1], reclamata per tanto tempo dall'omologo molibdeno e dall'eterologo vanadio e dimostrata solo recentemente dai brillanti lavori del prof. Weinland. Siamo ben lungi insomma da quel nichelio marcatamente trivalente che esigerebbe invece l'affratellamento intimo col cobalto, tuttora mantenuto con tanta erronea tenacia.

Delle considerazioni ora esposte intorno alle forme di combinazione del nichelio, troviamo del resto una nuova conferma nei risultati di alcune ricerche da noi compiute sui composti solforati di tale metallo, in parallelo con quelli del cobalto, ricerche di cui riportiamo qui sotto un breve riassunto.

Dando uno sguardo ai solfuri e solfosali fin qui descritti per il nichelio e per il cobalto [2]:

Solfuri					Solfosali	
Ni^2S	NiS	Ni^3S^4	—	NiS^2	$3NiS,SK^2$	$Ni^{11}S^{10}K^2$
—	CoS	Co^3S^4	Co^2S^3	CoS^2	—	$Co^{11}S^{10}K^2$

emerge subito, come fatto saliente, la mancanza [3] del solfuro Ni^2S^3, tanto più rimarchevole di fronte all'esistenza, come vedremo, ben

(1) Weinland e Fridrich, Berichte, *38*, 3784 (1905); Weinland e Fiderer, Berichte, *39*, 4042 (1906); *40*, 2090 (1907).

(2) Durante la stampa di questa Nota è comparso un lavoro di K. Bornemann (Metallurgie, *5*, 13 (1908) sul diagramma di fusione dei composti di nichel e solfo. In tale diagramma non si rivela l'esistenza del solfuro Ni^2S come individuo chimico definito, giacchè il miscuglio che ha questa composizione corrisponde all'eutectico (644°) fra i cristalli misti saturi di Ni in Ni^3S^2 e di Ni^3S^2 in Ni.

(3) Un solo accenno casuale all'esistenza del solfuro Ni^2S^3 abbiamo trovato in una memoria di J. Dewar e H. Owen Jones (Journ. Americ. Chemic. Soc *1904*, 211). Questi AA. facendo agire il nichel-carbonile con una soluzione di solfo in solfuro di carbonio hanno ottenuto un precipitato nero che, in base ad una sola determinazione di nichel, si mostrò corrispondente alla composizione Ni^2S^3.

Non sono infine da dimenticare due altri solfuri di nichel e di cobalto. Trattasi del solfuro NiS^4 (Chesneau, Compt. Rend., *123*, 1068 (1896); Antony e Magri, Gazz. chim. ital., *31* (2), 265 (1901)) ottenuto agendo con eccesso di po-

netta del sesquisolfuro Co^2S^3, mancanza che si ripercuote anche nei solfosali, intorno ai quali si hanno del resto ben poche notizie.

Attratti da tale lacuna i nostri tentativi si sono rivolti alle forme superiori di solforazione del nichelio, in confronto con quelle del cobalto, nella speranza di poterle meglio caratterizzare, anche perchè parte delle conoscenze intorno ad esse risalivano a tempo remoto ed apparivano come il risultato di ricerche superficiali.

Ci attirava poi il fatto noto che in alcuni casi un dato elemento, unendosi con lo solfo, può rivelare delle forme di combinazione che non esplica affatto, od almeno in debolissimo grado, di fronte ad altri atomi o radicali alogenici; valga come esempio di ciò l'esistenza del solfuro AgS, di sufficiente stabilità (1), in marcato contrasto con la debolissima tendenza che ha avuto finora l'argento, ad esplicare la forma bivalente (2). Per la qual cosa non si poteva escludere che con i nuovi tentativi da noi per l'appunto intrapresi, il nichel avesse potuto in qualche composto solforato appalesare la sua forma trivalente.

I nostri tentativi potevano svolgersi per via umida. Si poteva cioè, partendo dalle soluzioni nichelose e cobaltose, per opera di polisolfuri alcalini, precipitare dei polisolfuri di nichel e di cobalto e poi tentare di sciogliere questi nell'eccesso del reattivo precipitante, nella speranza di ottenere dei solfosali cristallizzati. Ma, ricerche in tal senso, sebbene con scopo ben diverso dal nostro, erano già state eseguite; notevoli soprattutto quelle già citate di Chesneau e di Antony e Magri, i quali hanno stabilito che è piccola la quantità di solfuro pesante che si discioglie nell'eccesso del polisolfuro alcalino, la soluzione che ne risulta è molto ossidabile all'aria e per concentrazione non lascia deporre, fram-

---

lisolfuro ammonico sovra una soluzione ammoniacale di sale nicheloso. Tale solfuro potrebbe considerarsi come derivato del Ni^{VIII}, però, come ritengono anche Antony e Magri (l. c.), è preferibile considerarlo, per ora almeno, come un vero e proprio polisolfuro (con atomi di solfo concatenati fra loro), e di ciò ne dà ragione sia il suo modo di formazione come il suo comportamento generale. Egualmente deve dirsi di un polisolfuro Co^2S^7, isolato dallo stesso Chesneau (l. c.), precipitando la soluzione di un sale cobaltoso con eccesso di polisolfuro sodico. Tali polisolfuri vanno necessariamente mantenuti distinti dai solfuri sopradetti.

(1) Hantzsch, Zeitschr. f. Anorgan., *19*, 104.

(2) Barbieri, Rendic. Accad. Lincei 1906.

misti a solfo, che dei polisolfuri amorfi di nichelio e di cobalto (es.: NiS^4, Co^2S^7). Effettuando quindi nuove prove per via umida, con l'impiego di polisolfuri alcalini, si sarebbero ottenuti prodotti più solforati che con altri metodi, ma questi non avrebbero offerto alcun criterio sicuro sul grado di ossidazione del relativo metallo, la qual cosa costituiva al contrario lo scopo precipuo delle nostre ricerche (¹). Nè va dimenticato che l'azione dei polisolfuri alcalini sulle soluzioni cobaltose e nichelose è stata anche tentata a pressione e temperatura elevata, dando però risultati molto incerti; così il De Senarmont (²) riscaldando, in tubi chiusi a 160°, le soluzioni dei cloruri cobaltoso e nicheloso con polisolfuro potassico avrebbe ottenuto allo stato amorfo i due solfuri Ni^3S^4 e Co^3S^4 (stabilendo tali formole in base ad una sola analisi di solfo), mentre d'altra parte il Norton (³), in tentativi del tutto analoghi a questi del Senarmont, fuorchè con l'impiego del tiosolfato sodico in luogo del polisolfuro potassico, avrebbe ottenuto soltanto i monosolfuri CoS ed NiS, frammisti a sol'o.

Non offrendo, a parer nostro, la sicurezza desiderata nella interpretazione dei risultati, abbiamo lasciato del tutto in disparte le prove di persolforazione per via umida, svolgendo invece i nostri tentativi per via secca.

Vale a dire abbiamo eseguite, in modo sistematico ed in condizioni molto varie, come non era stato fatto per l'addietro, nu-

(¹) Per meglio persuadersi di ciò valga qualche altro esempio. A lato dei polisolfuri NiS^4, Co^2S^7 (l. c.), si conoscono ad esempio, ottenuti egualmente per azione di polisolfuri alcalini sulle rispettive soluzioni metalliche, i pentasolfuri ZnS^5 e CdS^5 (H. Schiff, Annal. d. Chem., *115*, 68), il solfuro CuS^3 (Rössing, Zeitschr. f. Anorgan., *25*, 407, 1900), il solfuro Tl^2S^5 (K. A. Hofmann e Hochtlen, Berichte, *36*, 3090, 1903), ecc., ecc. Così egualmente sono noti numerosi solfosali polisolforati di metalli pesanti; ricordiamo soltanto, come più in relazione con il nichel, i seguenti quattro (Hofmann e Hoctlen, Berichte *37*, 245, 1904), ottenuti sempre per via umida e con l'impiego di polisolfuro ammonico:

$$PtS^{15}(NH^4)^2, 2H^2O \qquad PdS^{11}(NH^4)^2, \tfrac{1}{2}H^2O$$
$$CuS^4NH^4 \qquad AuS^3NH^4$$

dai quali vedesi come, a somiglianza dei polisolfuri semplici, data l'esistenza di atomi di solfo in catena, non possano trarsi deduzioni sicure sulla valenza del rispettivo metallo.

(²) Annales de chim. et phys. [3], *30*, 139 (1850).

(³) Zeitschr. f. Anorgan., *28*, 223 (1901).

merose fusioni di composti di nichel e di cobalto con miscugli di solfo ed alcali, applicando cioè quel metodo che nel passato, e sopratutti a R. Schneider [1], ha permesso di preparare un gran numero di solfuri e solfosali in uno stato generalmente ben definito e cristallizzato.

Le nostre fusioni si eseguivano in crogiuoli di terra refrattaria, a pareti liscie, di varie dimensioni, (riscaldati entro forni Perrot), adoperando sempre' rispetto al composto nicheloso o cobaltoso, un eccesso di solfo più alcali e variando en ro limiti ampi sia la temperatura della fusione come la durata di questa.

I prodotti si ottenevano generalmente disseminati, in forma di splendide laminette cristalline, lucenti, nella massa fusa raffreddata e non contenevano che quantità trascurabili di silice, derivanti dal crogiuolo; circostanza favorevole che è sopratutto da attribuirsi a che la parete interna del crogiuolo, fin dall'inizio della fusione, si imbeveva e restava coperta di una patina nera, impermeabile, di aspetto porcellanico, la quale evitava ogni ulteriore attacco del materiale siliceo da parte della massa fusa.

I. *Fusioni con composti di nichel.*

$3\,NiS,SK^2$ — Fellenberg [2] è stato il primo a compiere nel 1840 delle fusioni di composti nichelosi con solfo. Egli, portando al calor bianco un miscuglio di ossido di nichel, solfo e carbonato potassico, ha ottenuto il bisolfuro NiS^2, in laminette grigie, di splendore metallico, bisolfuro che deve appunto a questa sola indicazione la sua esistenza nella letteratura. Però, parecchi anni più tardi, nel 1874, lo Schneider [3], riscaldando al rosso un miscuglio di solfato di nichel, con eccesso di solfo e carbonato potassico, invece del bisolfuro NiS^2, ha ottenuto il solfosale $3\,NiS,SK^2$.

La preparazione dello Schneider è, come vedesi, essenzialmente identica a quella del Fellenberg; poteva soltanto trovarsi spiegazione dei diversi risultati ottenuti, ammettendo che questi due AA. avessero impiegato quantità differenti di solfo e carbonato potas-

(1) Le Memorie relative dello Schneider trovansi quasi tutte riportate nei Poggendorf's Annalen e nel Journal für praktische Chemie, in un largo periodo di tempo che comincia da circa il 1870.

(2) Poggend. Annal., *50*, 61.

(3) Journ. f. prakt. Chem., *10*, 55.

sico, o che la fusione fosse stata spinta a temperature molto diverse. La questione era rimasta finora indecisa, ed il bisolfuro NiS^2, preparato dal Fellenberg, trovavasi a tutt'oggi nella letteratura, a lato degli altri bisolfuri noti per i metalli della famiglia del ferro (FeS^2 , MnS^2 , CoS^2).

Noi abbiamo ripetuto un gran numero di fusioni variando ampiamente le condizioni sperimentali, sia nell'intento di verificare se realmente in taluni casi si giunge al solfuro NiS^2, sia nella speranza di ottenere dei solfosali di tipo diverso da quello dello Schneider. Si è invece costantemente ottenuto il solfosale $3NiS,SK^2$, per avere il quale abbiamo trovato che:

1° è indifferente nella fusione l'impiego dell'ossido (Fellenberg), del solfato (Schneider), come di qualunque altro composto di nichel (solfuro, cloruro, carbonato, ecc.), purchè naturalmente sia presente un eccesso di carbonato alcalino.

2° Le proporzioni del miscuglio a par i uguali di solfo e carbonato potassico, rispetto al composto nicheloso possono variare entro limiti molto estesi, purchè il miscuglio stesso si trovi sempre in eccesso. Così per una parte in peso del composto nicheloso abbiamo eseguito fusioni diverse con 3-6-9-15 p. del miscuglio solfo-alcalino, ottenendo sempre gli stessi risultati. (Il Fellenberg non indica le proporzioni impiegate nella sua fusione, mentre lo Schneider ha impiegato 1 p. di solfato di nichel, 9 p. di solfo e 9 di carbonato potassico). Le proporzioni più opportune sono 6 parti di solfo e 6 di carbonato alcalino.

3° La temperatura che si può raggiungere durante la fusione non deve essere inferiore a quella del calor rosso e tale naturalmente che il miscuglio si mantenga sempre fuso durante il riscaldamento. Anche elevando la temperatura al calor bianco, i risultati sono identici; soltanto in questo ultimo caso bisogna aver cura che sia minore la durata della fusione, la quale deve ordinariamente prolungarsi per un paio d'ore. Altrimenti il rendimento in solfosale diminuisce notevolmente e si ritrova di prevalenza in fondo al crogiuolo un regolo di aspetto metallico, color giallo ottone, il quale si aggira intorno alla composizione NiS.

In nessuna delle tante fusioni da noi eseguite ci è occorso adunque di osservare la formazione del bisolfuro NiS^2, ma sempre, come si è detto, e con maggiore o minor rendimento, a seconda dei casi,

quella del solfosale $3 NiS,SK^2$. Questo solfosale che si ottiene in splendide laminette cristalline, grigie lucenti, a somiglianza di molti altri solfosali, si idrolizza a contatto dell'acqua la quale, assumendo subito reazione alcalina, ne asporta lentamente il solfuro potassico, lasciando però apparentemente del tutto inalterato il bellissimo aspetto cristallino del composto originario [1]. Per evitare tale idrolisi più che fosse possibile, noi l'abbiamo isolato dalla massa fusa raffreddata, trattando questa non con acqua sola (come hanno fatto Fellemberg e Schneider), ma con soluzione di monosolfuro potassico al 10 %, proseguendo le levigazioni ed i lavaggi del precipitato cristallino con tale soluzione, fino ad ottenere questa limpida ed incolore. Il prodotto isolato per decantazione veniva quindi agitato e ben lavato parecchie volte con alcool al 95 %; raccol o poi su filtro, seccato nel vuoto su ac. solforico e quindi a 110°-120° in corrente di anidride carbonica. Si otteneva così sufficientemente puro per l'analisi, per quanto anche nel nostro caso si fosse andati incontro ad una leggera perdita di alcali.

Il Fellenberg che ha ripreso con molta acqua la massa della sua fusione, deve certamente aver analizzato il solfosale $3 NiS,SK^2$, parzialmente idrolizzato, ed il prodotto da lui sottoposto all'analisi doveva perciò contenere dell'alcali, alla cui presenza egli non accenna affatto. Deve essere quindi per ora eliminato dalla letteratura il bisolfuro NiS^2, la cui esistenza riposava unicamente sulle indicazioni di Fellenberg, e deve concludersi che nelle fusioni suddette formasi il solfosale $3 NiS.SK^2$, pur variando ampiamente le condizioni sperimentali; diminuisce soltanto la formazione di questo, qualora si mantenga troppo a lungo il miscuglio alla temperatura del bianco [2].

(1) Si ha cioè per questo solfosale un fenomeno del tutto analogo a quello osservato recentemente per i nicheliti NiO^2,NiO,K^2O (K. A. Hofmann e Hiendlmaier, Ber., *39*, 3184) e $2 NiO^2,NiO,Na^2O$ (Bellucci e Rubegni, loc. cit.), i quali, subendo parimenti idrolisi con eliminazione di potassa o di soda, conservano come il solfosale $3NiS,SK^2$, che elimina solfuro potassico, la forma cristallina originaria. Anche per il solfosale $3 NiS,SK^2$ l'asportazione del solfuro alcalino da parte dell'acqua è lentissima; perchè cessi del tutto la reazione alcalina nelle acque di lavaggio, si richiede un'azione a caldo, prolungata per alcuni giorni in apparecchio Soxhlet.

(2) Lo Schneider (loc. cit.) ha voluto dimostrare che al solfosale $3 NiS,SK^2$ spetta la formola NiS^2,Ni^2S,K^2S, basandosi sulla completa stabilità che avrebbe il solfuro NiS, ad elevata temperatura in corrente di idrogeno. Ammessa tale

Sostituendo nelle fusioni il ca bonato sodico a quello potassico non si giunge ad ottenere alcun prodotto sicuro per quanto sembri che vi sia un accenno al composto $3\,NiS,Na^2S$.

Altri solfosali del nichel, all'infuori di $3\,NiS,SK^2$, ottenuti per fusione con solfo ed alcali, non erano finora noti: noi siamo riusciti a prepararne uno baritico, corrisp. alla formola $4\,NiS,BaS$.

$4\,NiS,BaS$. — L'abbiamo ottenuto riscaldando 1 p. di cloruro nicheloso, con 6 p. di BaO e 6 p. di solfo, a temperatura che si avvicina al rosso-bianco.

Esso rimane in fondo al crogiuolo come massa compatta, lucente, di color marrone scuro, nettamente sfaldabile in piccole mas-

---

stabilità, ne consegue che se al composto compete la formola $3\,NiS,SK^2$, esso, arroventato in corrente d'idrogeno, non deve perdere nulla del proprio peso, mentre lo Schneider avrebbe invece trovato che in tali condizioni il solfosale perde $^1/_4$ del suo contenuto totale di solfo, quanto cioè è necessario per la trasformazione:

$$NiS^2,Ni^2S,K^2S + H^2 = H^2S + K^2S + Ni^2S + NiS$$

donde la formola NiS^2,Ni^2S,K^2S proposta dallo Schneider.

La resistenza del solfuro NiS in corrente di idrogeno ad elevate temperature è poggiata su antichissime osservazioni, come quelle dell'Arfvedson e del Rose (Pogg. Ann., 4, 109, 1825), sulle quali evidentemente si è basato anche lo Schneider, senza curarsi di controllarle. Sta di fatto che nella maggior parte dei Trattati anche recenti di chimica minerale è riportato che il solfuro NiS resiste completamente inalterato in corrente d'idrogeno a temperature molto elevate. Sembrandoci interessante questo punto, anche perchè con la formola proposta dallo Schneider si verrebbe implicitamente ad ammettere l'esistenza del bisolfuro NiS^2, abbiamo istituito in proposito delle prove sistematiche, sia adoperando NiS amorfo, idrato (seccato in corr. di CO^2 a 110°; esaurito con S^2C; all'analisi $Ni : S = 1 : 1,07$), sia adoperando NiS cristallizzato, anidro (ottenuto fondendo quello amorfo con solfo ad elevata temperatura: all'analisi $Ni : S = 1 : 0,97$). Il solfuro amorfo, scaldato in corrente di idrogeno, entro un crogiuolo di porcellana, al calore di una debole fiammella, dopo circa mezz'ora era in massima parte ridotto a nichel metallico, lucente (all'analisi si ebbe il rapporto $Ni : S = 1 : 0,021$): il solfuro cristallizzato, sebbene un po' più resistente, in eguali condizioni, lasciava parimenti un residuo lucente di nichel metallico. Noi concludiamo, perciò, al contrario di quanto trovasi generalmente affermato, che il solfuro NiS, anidro od idrato, cristallizzato od amorfo, viene facilmente ridotto in corrente di idrogeno, anche per azione di temperature non molto elevate.

Con ciò cadeva a priori la base della formola NiS^2,Ni^2S,K^2S proposta da Schneider, in luogo di $3\,NiS,SK^2$. Noi abbiamo tuttavia riscaldato in corrente di idrogeno un dato peso di questo solfosale ben secco e polverizzato, dosando l'acido solfidrico che si svolgeva Dopo quattro ore di riscaldamento con forte

serelle cristallizzate. Si stacca facilmente dalla ganga della fusione. A contatto con l'acqua subisce anche esso una lenta idrolisi; si scioglie senza residuo nell'ac. cloridrico conc. a caldo.

Riportiamo alcuni dati relativi alla sua analisi:

	Trovato			Calcol. per 4 NiS,BaS
	I	II	III	
Ni	44,61	44,57	—	44,09
Ba	25,13	24,97	—	25,81
S	—	—	30,63	30,10

II. *Fusioni con composti di cobalto.*

Co^2S^3. — Fellenberg (loc. cit.), fondendo il carbonato cobaltoso con miscuglio di solfo e carbonato potassico ha isolato il solfuro Co^2S^3, in laminette cristalline, grafitoidi. Schneider (loc. cit.) in identiche fusioni, ma con l'impiego del carbonato sodico, ha pure ottenuto il solfuro Co^2S^3.

Anche per il cobalto abbiamo eseguite numerose fusioni variando come si era fatto per il nichel, le proporzioni delle sostanze reagenti, la temperatura e la durata delle fusioni, ed usando le stesse cautele per l'isolamento e la purificazione dei prodotti. In tutte le nostre prove non ci è mai riuscito di isolare un solfosale del cobalto, ma quasi sempre, in accordo con i dati di Fellenberg e Schneider, si è ottenuto con sufficiente purezza il solfuro Co^2S^3,

---

fiamma, continuava ancora a svolgersi idrogeno solforato, senza accenno ad alcun punto di fermata. In uno dei dosaggi risultò ad es. che si era eliminato il 16,20 $^0/_0$ di solfo, mentre stando allo Schneider si doveva svolgere soltanto $^1/_4$ dello solfo totale, cioè l'8,39 $^0/_0$ (solfo totale = 33,51 $^0/_0$). In ogni altra prova si ebbe sempre un'eliminazione di solfo, svoltosi con acido solfidrico, molto superiore al calcolato per $^1/_4$ dello solfo totale e variabile secondo la durata e l'intensità del riscaldamento, mentre poi d'altro lato nel residuo si poteva agevolmente constatare la presenza di nichel metallico.

Va inoltre notato che il solfosale in questione si scioglie in acido cloridrico a caldo, lasciando solo un residuo minimo di solfo, e che esso, arroventato fortemente in un tubo da saggio, non lascia sublimare tracce di solfo; comportamento questo che non sarebbe conciliabile con la presenza del solfuro NiS^2 nell'interno della sua molecola.

Devesi certamente ad una pura casualità se lo Schneider, sospendendo la riduzione con l'idrogeno in un punto qualsiasi, ha constatato la perdita di $^1/_4$ dello solfo totale; noi concludiamo che al solfosale spetta indubbiamente la formola $3NiS,SK^2$ e non NiS^2,Ni^2S,SK^2,

in splendide laminette cristalline, di un grigio acciaio lucente. Questo magnifico prodotto resistentissimo di fronte all'acqua, del tutto esente di alcali, si ottiene nel miglior modo fondendo per un paio d'ore al calor rosso un miscuglio di CO^3Co (1 p.), S (6 p.), CO^3K^2 (6 p.). Non è magnetico; arroventato in tubo da saggio dà sublimato di solfo.

È strana questa mancanza di solfosali per il cobalto, ed è anche da escludersi in modo assoluto che il solfuro Co^2S^3 possa essere il prodotto di una scissione idrolitica durante il suo isolamento dalla massa della fusione; anche riprendendo quest'ultima con soluzione di solfuro potassico e poi lavando il prodotto con alcool, si ottiene sempre il solfuro Co^2S^3 esente di alcali ([1]).

Dobbiamo ricordare che in una sola fusione, nella quale mantenemmo a lungo la temperatura al rosso-bianco, abbiamo ottenuto un prodotto cristallino molto vicino alla formola Co^3S^4.

CONCLUSIONI.

Per mezzo di fusioni ad elevata temperatura con solfo ed alcali si possono ottenere con splendido aspetto cristallino, per il *nichel* i due solfosali $3NiS,K^2S$ e $4NiS,BaS$ e per il *cobalto* il sesquisolfuro Co^2S^3, non mostrando, in tali condizioni, i solfuri di cobalto tendenza a funzionare da solfoanidridi.

Anche variando ampiamente le condizioni sperimentali, come si è da noi fatto in una serie numerosa di fusioni, istituite appositamente ed in modo sistematico, non si giunge che a composti del nichel bivalente. Il che appare tanto più interessante se si pensa che appunto con tali fusioni la grandissima maggioranza degli elementi trivalenti ha dato i relativi solfuri o solfosali del tipo trivalente, così, come ad es., fa il cobalto, in accordo con i suoi omologhi rodio ed iridio.

Inoltre, mentre per il palladio ed il platino sono noti i rispettivi bisolfuri, per il nichelio, secondo quanto si è detto sopra, non si conosce ancora l'NiS^2 (per quanto se ne possa trovare un accenno nell'esistenza del solfuro salino Ni^3S^4). La mancanza del-

([1]) È tuttavia da ricordare che per il cobalto esisterebbe il solfosale $Co^{11}S^{10}K^2$ (corrispondente ad $Ni^{11}S^{10}K^2$) preparato da Milbauer (Zeitschr. f. Anorg., *42*, 433. 1904) fondendo l'ossido di cobalto al rosso con eccesso di solfocianato potassico. Rappresentando forme di solforazioni inferiori anche ad MeS non mostrava esso interesse per lo scopo delle nostre ricerche.

l'NiS^2 libero sta in accordo con la diminuzione di stabilità cui va incontro la forma tetravalente, a risalire dal platino e dal palladio fino al nichel.

Come abbiamo detto in principio, per criteri di eterologia, fra i tre omologhi Ni, Pd, Pt, deve essere il platino a mostrare maggiore tendenza alla forma trivalente; così difatti avviene per i composti solforati, dappoichè è per il solo platino, e non per il palladio e per il nichel, che è nota la forma M^2S^3.

Per concludere, il nichel trovasi anche per i composti solforati in accordo con i suoi omologhi palladio e platino (il solfosale $3NiS,SK^2$ trova riscontro nel solfosale $3PdS,SK^2$), come d'altra parte le forme solforate del cobalto, nelle quali invece predomina il tipo trivalente, stanno all'unisono con quelle del rodio e dell'iridio. Dall'insieme dei quali fatti a noi sembra di poter dedurre un'altra conferma della giusta ed inamovibile posizione del nichel nel sistema periodico, dopo del cobalto e prima del rame.

Roma, Istituto di Chimica generale della R. Università.

Derivati alogenici dei dinitroidrocarburi primarî.

Nota di G. PONZIO e G. CHARRIER.

(Giunta l'8 febbraio 1908).

Mentre pel fenilmononitrometano si conoscono due forme

$$C_6H_5.CH_2NO_2 \quad \text{e} \quad C_6H_5.C\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown\!\!\diagdown NOOH \end{matrix}$$

la prima stabile, liquida, di un vero nitrocomposto; la seconda labile, solida, di acido nitronico, e capace di formare direttamente leucosali, come p. es.:

$$C_6H_5.C\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown\!\!\diagdown NOOK \end{matrix} \quad ;$$

del fenildinitrometano $C_6H_5.CHN_2O_4$ (che uno di noi ha preparato per la prima volta dall'isonitrometibenzilchetone $CH_3.CO.C(NOH).$ $.C_6H_5$, e successivamente, in modo molto più conveniente, dalla benzaldossima $C_6H_5.CH:NOH$ per azione del tetrossido di azoto in so-

luzione eterea ([1])) non si conosce che una sola forma, stabile, solida, fusibile a 79°.

Ammettendo con Hantzsch ([2]) che il leucosale (instabile) del fenildinitrometano abbia la formola

$$C_6H_5.C\left\langle\begin{matrix}NO_2\\NOOK\end{matrix}\right.$$

cioè derivi dalla forma nitronica

$$C_6H_5.C\left\langle\begin{matrix}NO_2\\NOOH\end{matrix}\right.$$

finora non isolata del dinitroidrocarburo (corrispondente alla forma labile del mononitroidrocarburo), bisogna evidentemente attribuire al sale stabile, *giallo*, del fenildinitrometano un'altra costituzione.

Ora, secondo Bamberger ([3]), trattando con acido cloridrico il sale potassico del fenilmononitrometano, la forma labile del mononitroidrocarburo, che in tal modo vien messa in libertà, si trasforma in parte in acido benzidrossamico, subendo una trasposizione molecolare

$$C_6H_5.C\left\langle\begin{matrix}H\\NOOH\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_5.C\left\langle\begin{matrix}OH\\NOH\end{matrix}\right.$$

Si potrebbe per conseguenza ammettere che, mettendo in libertà dal suo sale potassico il fenildinitrometano, si formasse dapprima la forma labile

$$C_6H_5.C\left\langle\begin{matrix}NO_2\\NOOH\end{matrix}\right.$$

ma che questa tosto subisse una analoga isomerizzazione secondo uno dei due sensi seguenti

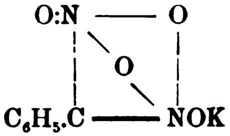
1°) $C_6H_5.C\left\langle\begin{matrix}NO_2\\NOOH\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_5.C\left\langle\begin{matrix}ONO_2\\NOH\end{matrix}\right.$

2°) $C_6H_5.C\left\langle\begin{matrix}NO_2\\NOOH\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_5.C\left\langle\begin{matrix}NO_2\\OH\\NO\end{matrix}\right.$

([1]) Gazz. chim. ital. *31*, II, 131 (1901); *36*, II. 287 e 588 (1906).
([2]) Berichte *40*, 1533 (1907).
([3]) Berichte *36*, 45 (1903).

Si arriverebbe così pel sale *giallo* di potassio alle due formole di struttura

La prima di queste fu proposta da uno di noi ([1]) già da parecchi anni e spiega bene talune proprietà del sale; essa però, come quella recentemente suggerita da Hantzsch (loc. cit.)



contenendo il gruppo NOK non si accorda colle proprietà dei derivati alogenici che si ottengono dal sale stesso per azione degli alogeni in soluzione alcalina e che descriviamo nella presente Nota.

Infatti come fu dimostrato da uno di noi ([2]), da Piloty e Steinbock ([3]) e da Forster ([4]), trattando con cloro le soluzioni alcaline dei composti contenenti l'aggruppamento $>C:NOH$ non si forma l'ipoclorito $>C:NOCl$, bensì un cloronitrosocomposto $>C<^{NO}_{Cl}$, poco stabile, di colore azzurro allo stato liquido, e capace di reagire col nitrito di argento. Per contro, il fenilclorodinitrometano $C_6H_5.CClN_2O_4$ è stabile, incoloro e non reagisce nè col nitrito, nè col benzoato di argento: escludendo quindi per esso le formole col gruppo $>C<^{NO}_{Cl}$, rimangono a discutersi le seguenti

la prima delle quali però non ci sembra ammessibile, non permettendo di spiegare come, per azione della potassa alcoolica, dal fe-

([1]) Gazz. chim. ital. *32*, I, 462, (1902): *33*, I, 412, (1903); *36*, II, 287 e 588 (1906).
([2]) Gazz. chim. ital. *36*, II, 98 (1906).
([3]) Berichte *35*, 3099 (1902).
([4]) Journ. Chem. Soc. *75*, 1141 1899).

nilclorodinitrometano si ottenga, oltre al sale potassico del dinitroidrocarburo, anche benzoato, nitrato e nitrito potassico.

La seconda si accorda meglio con tale fatto ed inoltre conduce ad ammettere pel sale potassico *giallo* del fenildinitrometano la struttura

$$C_6H_5C\begin{matrix} \diagup NO_2 \\ -OK \\ \diagdown NO \end{matrix}$$

e pel sale giallo di fenildiazonio (il quale risulta dal sale potassico per azione dell'acetato di fenildiazonio) la costituzione

$$C_6H_5.C\begin{matrix} \diagup NO_2 \\ -O.N=N.C_6H_5 \\ \diagdown NO \end{matrix}$$

colla quale la isomerizzazione di esso in benzoilfenilnitronitrosoidrazina (recentemente studiata da uno di noi ([1]))

$$C_6H_5.C\begin{matrix} \diagup NO_2 \\ -O.N=N.C_6H_5 \\ \diagdown NO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.CO.N & - & N.C_6H_5 \\ | & & | \\ NO_2 & & NO \end{matrix}$$

sarebbe in certo qual modo analoga alla trasformazione osservata da Dimroth e Hartmann ([2]) di un azocomposto in un idrazone e che consiste nel passaggio di un radicale acido dal carbonio alifatico all'azoto

$$\begin{matrix} C_6H_5.CO\diagdown \\ C_6H_5.CO-C.N=N.C_6H_5 \\ CH_3.CO\diagup \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.CO\diagdown \\ \quad C=N.N.C_6H_5 \\ C_6H_5.CO\diagup \quad | \\ \qquad CO.CH_3 \end{matrix}$$

Fenilclorodinitrometano $C_6H_5.CClN_2O_4$. — Si separa immediatamente aggiungendo una soluzione diluita di fenildinitrometanpotassio $C_6H_5.CKN_2O_4$ ad una soluzione alcalina di cloro raffreddata a 0°. Estratto con etere e seccato nel vuoto, costituisce un olio incoloro, di odore gradevole, più denso dell'acqua, stabile.

([1]) Gazz. chim. ital. *38*, I (1908).
([2]) Berichte *40*, 4460 (1907).

I Gr. 0,1556 di sostanza fornirono cc. 17,5 di azoto ($H_0 = 737,87$, $t = 15^0$), ossia gr. 0,020230.

II. Gr. 0,3009 di sostanza fornirono gr. 0.2033 di cloruro di argento (¹). Cioè su cento parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_7N_5ClN_2O_4$
Azoto	13,06	—	12,93
Cloro	—	16,62	16,69

Riscaldato con acqua svolge vapori nitrosi e si trasforma in acido benzoico; riscaldato con potassa alcoolica ridà nuovamente il sale potassico del fenildinitrometano $C_6H_5 . CKN_2O_4$, il quale si separa col raffreddamento, in lamine rosse, che raccolte diventano rapidamente gialle.

Gr. 0,1980 di sostanza fornirono gr. 0,0789 di solfato potassico. Cioè su cento parti:

Calc. per: $C_7H_5KN_2O_4$; potassio 17,72; Trovato: potassio 17.89.

In questa reazione però si forma (oltre a cloruro potassico) anche benzoato potassico (che rimane disciolto nell'alcool) e nitrato e nitrito potassico i quali restano indisciolti e si possono riconoscere qualitativamente colle note reazioni.

Fenilbromodinitrometano $C_6H_5 . CBrN_2O_4$. — È un olio leggermente giallognolo, di odore gradevole, più denso dell'acqua, e si ottiene in modo analogo al precedente con una soluzione alcalina di bromo.

I. Gr. 0,1484 di sostanza fornirono cc. 14 di azoto ($H_0 = 737,82$, $t = 15^0$), ossia gr. 0,016184.

II. Gr. 0,1749 di sostanza fornirono gr. 0,1272 di bromuro di argento. Cioè su cento parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_7H_5BrN_2O_4$
Azoto	10,90	—	10,72
Bromo	—	30,95	30.65

(¹) La determinazione dell'alogeno in questo e negli altri derivati alogenici più avanti descritti non si potè fare col metodo alla calce, poichè in tali condizioni la decomposizione della sostanza ha luogo violentemente. Si ebbero invece buoni risultati scaldando con precauzione la sostanza con idrato potassico in polvere entro un crogiolo di porcellana, con che tutto l'alogeno si stacca sotto forma di sale potassico che si dosa poi nel modo solito.

Sale di fenilidrazina del fenildinitrometano $C_6H_5 . CHN_2O_4 . H_2N . NHC_6H_5$. — Si separa in laminette gialle, fusibili a 87°, mescolando le soluzioni acquose di quantità equimolecolari di fenildinitrometanpotassio e di cloridrato di fenilidrazina.

Gr. 0,1029 di sostanza fornirono cc. 17,5 di azoto ($H_0 = 737,87$, $t = 15°$), ossia gr. 0,020230. Cioè su cento parti:

Calc. per $C_{13}H_{14}N_4O_4$: azoto 19,31; trovato: azoto 19,66.

È discretamente solubile a caldo e poco a freddo nell'alcool, poco solubile nell'etere e nell'acqua.

Anisilclorodinitrometano $CH_3O . C_6H_4CClN_2O_4$. — Si forma aggiungendo ad una soluzione alcalina di cloro, una soluzione acquosa del sale potassico dell'anisildinitrometano $CH_3O . C_6H_4 . CKN_2O_4$. È un olio quasi incoloro, di òdore gradevole, più denso dell'acqua e stabile.

I. Gr. 0,1373 di sostanza fornirono cc. 13,6 di azoto ($H_0 = 734,20$, $t = 15°$), ossia gr. 0,015662.

II. Gr. 0,1682 di sostanza fornirono gr. 0,0970 di cloruro d'argento. Cioè su cento parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_8H_7ClN_2O_5$
Azoto	11,40	—	11,35
Cloro	—	14,25	14,40

Riscaldato con acqua svolge vapori nitrosi e si trasforma in acido anisico; riscaldato con potassa alcoolica ridà, parzialmente, il sale potassico dell'anisildinitrometano $CH_3O.C_6H_4.CKN_2O_4$, il quale si separa in lamine rosse che diventano poi lentamente gialle.

Gr. 0,2366 di sostanza fornirono gr. 0,0817 di solfato potassico. Cioè su cento parti:

Calc. per $C_8H_7KN_2O_5$: potassio 15,60; trov.: potassio 15,50.

Anisilbromodinitrometano $CH_3O.C_6H_4.CBrN_2O_4$. — Si separa solido operando come nel caso precedente, ma si fonde a temperatura di poco superiore a 0°.

I. Gr. 0,1561 di sostanza fornirono cc. 13 di azoto ($H_0 = 734,48$, $t = 14°$), ossia gr. 0,015010.

II. Gr. 0,3527 di sostanza fornirono gr. 0,2073 di bromuro di argento. Cioè su cento parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_8H_7BrN_2O_5$
Azoto	9,67	—	9,62
Bromo	—	27,08	27,48

Sale di fenilidrazina dell'anisildinitrometano $CH_3O.C_6H_4.$ $.CHN_2O_4.H_2N.NH.C_6H_5$. Si ottiene direttamente in laminette gialle, fusibili a 79° da anisildinitrometanpotassio $CH_3O.C_6H_4.CKN_2O_4$ e cloridrato di fenilidrazina in soluzione acquosa.

Gr. 0,1456 di sostanza fornirono cc. 22,8 di azoto ($H_0 = 725,12$, $t = 14°$), ossia gr. 0,025678. Cioè su cento parti:

Calc. per $C_{14}H_{16}N_4O_5$: azoto 17,50; trovato azoto: 17,63.

È molto solubile a caldo e poco a freddo nell'alcool, poco solubile nell'etere e nell'acqua.

Piperonilclorodinitrometano $CH_2O_2:C_6H_3.CClN_2O_4$. — Si separa immediatamente allo stato solido aggiungendo una soluzione acquosa del sale potassico del piperonildinitrometano $CH_2O_2:C_6H_3.CKN_2O_4$ ad una soluzione alcalina di cloro raffreddata in ghiaccio.

Cristallizza dall'alcool o dagli eteri di petrolio in larghe lamine, leggermente giallognole, fusibili a 55° e decomponibili, con sviluppo gassoso, a temperatura superiore ai 100°.

Gr. 0,1895 di sostanza fornirono cc. 18 di azoto ($H_0 = 728,00$, $t = 15°$), ossia gr. 0,020300. Cioè su cento parti:

Calc. per $C_8H_5ClN_2O_6$: azoto 10,74; trovato: azoto 10,71.

È solubile a freddo nell'etere, nel benzolo e nel cloroformio, molto a caldo e poco a freddo nell'alcool e negli eteri di petrolio.

Piperonilbromodinitrometano $CH_2O_2:C_6H_3.CBrN_2O_4$. — Si prepara, in modo analogo al precedente, con una soluzione alcalina di bromo, con che si separa subito allo stato solido. Cristallizza dagli eteri di petrolio in larghe lamine, leggermente giallognole, fusibili a 81°.

Gr. 0,2328 di sostanza fornirono cc. 19 di azoto ($H_0 = 723,90$, $t = 18°$), ossia gr. 0,021045. Cioè su cento parti:

Calc. per $C_8H_5BrN_2O_6$: azoto 9,18; trov.: azoto 9,04.

È molto solubile a caldo e poco a freddo nell'alcool; poco a caldo e pochissimo a freddo negli eteri di petrolio; solubile anche a freddo nell'etere, nel benzolo e nel cloroformio.

Torino, Istituto chimico della R. Università, febbraio 1908.

Trasformazione dell'acido benzidrossamico in anilidi.

Nota di G. PONZIO ed R. GIOVETTI.

(Giunta il 15 febbraio 1908).

L'azione dei sali di diazonio sui composti contenenti il gruppo NOH è già stata oggetto di studio per parte di molti chimici e dà origine a prodotti molto differenti nei diversi casi.

Co ì, trattando la soluzione alcalina delle ossime coi cloruri di arildiazonio, May ([1]) ottenne una serie di composti che considerò come risultanti dall'azione di due molecole di ossima su una di cloruro, con eliminazione di una molecola di acido cloridrico : p. es.:

$$C_6H_5N_2Cl + 2HON{:}CH.C_6H_5 = C_6H_5NH.N\left\langle\begin{array}{l}ON{:}CH.C_6H_5\\ON{:}CH.C_6H_5\end{array}\right. + HCl$$

Più recentemente Borsche ([2]) da isonitrosoacetone, in soluzione alcalina, e cloruri di arildiazonio ottenne le monossime di α-dichetoni misti

$$CH\,.\,CO\,.\,C(NOH)H \longrightarrow CH_3\,.\,CO\,.\,C(NOH)\,.\,Ar$$

Operando nelle stesse condizioni coll'acido benzidrossamico noi abbiamo ora ottenuto alcuni composti, pochissimo stabili, i quali riteniamo debbano essere i sali di diazonio di detto acido. Riscaldati con alcool essi subiscono, colla massima facilità, una interessante trasformazione e danno origine alle anilidi $Ar.NH.COC_6H_5$ in quantità press'a poco eguale a quella dell'acido adoperato. Ora, per l'acido benzidrossamico sono possibili le due formole tautomere :

$$C_6H_5.C\left\langle\begin{array}{l}OH\\NOH\end{array}\right. \qquad\qquad C_6H_5.C\left\langle\begin{array}{l}O\\NHOH\end{array}\right.$$

quindi la decomposizione del suo sale di diazonio, la quale, come abbiamo potuto dimostrare, è accompagnata da eliminazione di protossido di azoto, si può rappresentare nei due modi seguenti

([1]) Berichte, *24*, 3418 (1891) ; *25* 1685 (1892) ; Meyer-Jacobson, Lehrbuch d. org. Chem. II, 1, 285.
([2]) Berichte, *40*, 737 (1907).

$$C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown\!\!\diagdown NO(N_2Ar)\end{matrix} = N_2O + C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown\!\!\diagdown NAr\end{matrix}$$

$$C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown NHO(N_2Ar)\end{matrix} = N_2O + C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown NHAr\end{matrix}$$

La seconda reazione si accorda meglio colla formola generalmente ammessa per le anilidi; la prima invece dovrebbe essere seguita da una trasposizione molecolare

$$C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown\!\!\diagdown NAr\end{matrix} \rightarrow C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown NHAr\end{matrix}$$

In ogni caso si tratta di una decomposizione analoga a quella già osservata da Stieglitz ([1]) e che ha luogo quando si tratta l'amide dell'acido benzidrossamico (benzenilamidossima)

$$C_6H_6 . C\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown NOH\end{matrix} \quad o \quad C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NH \\ \diagdown NHOH\end{matrix}$$

con cloruro di diazobenzolo: nel qual caso però lo sviluppo del protossido di azoto ha luogo immediatamente, senza che sia possibile isolare il composto intermedio il quale dà poi origine al benzenilidrazossimamidobenzilidene.

Acido benzidrossamico e cloruro di diazobenzolo. — Ad una soluzione di gr. 3,4 di acido benzidrossamico in 40 cc. di idrato sodico al 10 %, si aggiunge una soluzione di cloruro di diazobenzolo $C_6H_5N_2Cl$, ottenuta diazotando gr. 2,3 di anilina con gr. 1,65 di nitrito sodico, gr. 7,35 di acido cloridrico fumante e 45 cc. di acqua. Il precipitato giallo che immediatamente si forma (e che non si potè assoggettare all'analisi perchè instabile) si scalda leggermente con poco alcool, per il che comincia tosto lo sviluppo di un gas, il quale raccolto si riconosce per *protossido di azoto.* Dalla soluzione ottenuta si separa poi, col raffreddamento, la *benzanilide* $C_6H_5 . CO . NH . C_6H_5$ che ricristallizzata dall'alcool si fonde a 161°-62°.

Gr. 0,2281 di sostanza fornirono cc. 15,2 di azoto ($H_0 = 728,35$, $t = 15°$), ossia gr. 0,017150. Cioè su cento parti:

Calc. per $C_{13}H_{11}NO$: azoto 7,10; trovato: azoto 7,50.

([1]) Berichte, *22*, 3148 (1889).

Acido benzidrossamico e cloruro di o-diazotoluolo. — Operando come nel caso precedente si ha puro un precipitato giallo, che per azione dell'alcool fornisce la *benzoil-o-toluide* $C_6H_5 . CO . NH . C_6H_4 . CH_3$ fusibile, dopo ricristallizzazione, a 142°-43°, conforme ai dati Brückner (1). Gudemann (2) aveva dato come punto di fusione per detto composto 181°.

Gr. 0,2369 di sostanza fornirono cc. 14,6 di azoto ($H_0 = 731,00$, $t = 17°$), ossia gr. 0,016411; cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{14}H_{13}NO$; azoto 6,63; trovato azoto 6,92

Acido benzidrossamico e cloruro di p-diazotoluolo. — Dal precipitato giallo, ottenuto nel modo già detto, si ebbe in questo caso, per azione dell'alcool, la *benzoil-p-toluide* $C_6H_5 . CO . NH . C_6H_4 . CH_3$ in laminette bianche, fusibili a 158° ed identica con quella già ottenuta da Hübner (1) e da Wallach (3).

Gr. 0,1947 di sostanza fornirono cc. 12,2 di azoto ($H_0 = 730,87$, $t = 17°$), ossia gr. 0,013582, cioè su cento parti:

Calc. per $C_{14}H_{13}NO$: azoto 6,63; trovato: azoto 6,97.

Acido benzidrossamico e cloruro di p-diazoanisolo. — Si ottenne nello stesso modo la *benzoil-p-anisidina* $C_6H_5 . CO . NH . C_6H_4 . OCH_3$, che cristallizzata dall'alcool si presenta in lamine bianche fusibili a 153°-54°, conforme ai dati di Losson (4).

Gr. 0,2755 di sostanza fornirono cc. 15,5 di azoto ($H_0 = 730, 74$ $t = 19°$), ossia gr. 0,017547, cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{14}H_{13}NO_2$: azoto 6,16; trovato: azoto 6,36

Acido benzidrossamico e cloruro di asimm-m-diazoxilolo. — Anche in questo caso il prodotto dell'azione del cloruro di diazoxilolo sull'acido benzidrossamico, fornì, per azione dell'alcool, la *benzoil-m-xilide* $C_6H_5 . CO . NH . C_6H_3(CH_3)_2$ la quale, cristallizzata dall'alcool, si fonde a 192°, conforme ai dati di Hübner (5).

Gr. 0,2280 di sostanza fornirono cc. di azoto ($H_0 = 733,11$, $t = 16°$) ossia gr. 0,014936, cioè su cento parti:

Calc. per $C_{15}H_{15}NO$: azoto 6,22; trovato: azoto 6,55.

(1) Annalen, *205*, 130 (1880).
(2) Berichte, *25*, 2533 (1892).
(3) Annalen, *208*, 310 (1881).
(4) Annalen, *214*, 217 (1882).
(5) Annalen, *175*, 299 (1875).

Torino, Istituto chimico della R. Università, febbraio 1908.

Sulla determinazione volumetrica del titanio.

Nota di G. GALLO.

(Giunta il 15 marzo 1908).

Nell'ultimo numero della Zeitschrift für Anorganische Chemie vol. 57, fasc. 3, 4 marzo 1908, è pubblicata una memoria originale di H. D. Newton dell'Università di New Haven, (Stati Uniti di America) sulla determinazione volumetrica del titanio. L'A. si limita ad accennare al metodo già proposto dal Pisani nel 1864, e dopo avere ricordato le modificazioni apportate ad esso da Marignac, Wells et Mitchell, propone senz'altro di eseguire la determinazione del titanio, ricorrendo all'azione riducente che i sali di sesquiossido di titanio esercitano sui sali ferrici, dosando poi con permanganato potassico la quantità di sale ferroso formatosi. Lasciando pure a parte che questa reazione è nota da molto tempo, e riportata in tutti i trattati, l'autore dimenticava però nel suo lavoro di accennare, come questa reazione, (che nella sua memoria è riportata, credo per errore di stampa, non esatta) fosse stata proposta già dal Knecht et Hilbert nel 1903 (Knecht et Hilbert, Berichte Deutsc. chem. Gesellsch., *36*, pag. 37 e 166); gli sarà inoltre, credo, completamente sfuggito lo studio da me eseguito sullo stesso argomento, benchè tale studio sia stato comunicato nei Rendiconti della Società Chimica di Roma, nella seduta del 24 febbraio 1907, e si trovi inoltre pubblicato nei Rendiconti della R. Accad. dei Lincei, vol. XVI, serie V, 1° sem., fasc. 6, nonchè nella Gazzetta Chimica Italiana, anno XXXVII, parte II. In tale lavoro io facevo perfettamente notare come la riduzione del sale ferrico per azione dei sali di sesquiossido di titanio, procedeva quantitativamente, e studiavo quindi le condizioni più opportune per procedere a tale determinazione. Analogamente a quanto io avevo trovato, il Newton propone la riduzione della soluzione di solfato di titanio con zinco in un liquido contenente circa il 10 % di acido solforico per 100 cc. di soluzione; e questa coincidenza mi fa dubitare che veramente il mio lavoro gli possa essere capitato sott'occhio. La sola differenza fra il lavoro mio e quello del Newton, consiste nel fatto che egli impiega un'atmosfera riducente di idrogeno, mentre io operavo in ambiente di anidride carbonica.

Mi interessa inoltre di far rilevare, come il metodo nelle condizioni proposte dal Newton, sia solo un metodo teorico, e che ben difficilmente si potrà applicare praticamente; poichè il caso più comune che si presenta nell'analisi, è quello di determinare il titanio in presenza di ferro; ed è appunto questo che io ho tenuto di mira nel mio lavoro citato, mentre che la modificazione proposta dall'autore, e cioè la determinazione del sale ferroso prodotto dalla soluzione del sale di titanio, mediante il permanganato potassico, non si può naturalmente applicare, quando si sia, come sempre succede, in presenza contemporaneamente di ferro e di titanio. In tal caso infatti, anche il sale ferrico viene ridotto dallo zinco e la determinazione del titanio, non è più possibile.

Questo ho voluto rilevare, non perchè io ritenga che la modificazione proposta dal Newton non possa dare buoni risultati quando si abbia da dosare il titanio in una soluzione pura di questo elemento, ma solo perchè è bene che nella pubblicazione di qualunque lavoro, ritenuto originale, si accenni agli altri lavori sullo stesso argomento, ed in questo caso speciale il sig. Newton avrebbe dovuto, se non il mio lavoro, citare almeno quello, che gli doveva essere più noto, di Knecht e Hilbert.

Roma, Laboratorio di chimica applicata ai materiali da costruzione, R. Scuola Ingegneri, marzo 1908.

Sulla costituzione di alcuni composti cianici.

Nota di F. CARLO PALAZZO e GIUSEPPE SCELSI.

In una Nota pubblicata alcun tempo fa da uno di noi [1], fu mostrato che all'acido cianico libero compete una sola formula di struttura, la isocianica, $O = C = N . H$; infatti, dall'eterificazione di quest'acido con i diazo-idrocarburi grassi, si ricavarono *quantitativamente* i rispettivi eteri isocianici $O = C = N . R$.

Nella presente Nota riferiamo adesso i risultati d'esperienze analoghe istituite su altri composti cianici di struttura ambigua, come l'acido tio-cianico e la cianammide, gli acidi cianurico e tio-

[1] Palazzo e Carapelle, Gazz. chim. ital. *37*, I, 184 (1907).

cianurico. Noi abbiamo con esse eliminato ogni dubbio sulla costituzione di queste sostanze — che per qualcuna è discussa da più di un quarto di secolo — e tale risultato, a parer nostro, non ha tanto importanza come determinazione di struttura, quanto perchè modifica le vedute che da lunga data dominano sulla natura dei composti cianici.

Tali composti formano, com'è noto, quel gruppo alle quali per le prime, fra le sostanze contenenti azoto, sia stato applicato il concetto di tautomeria. Così Butlerow, nel suo classico lavoro sull'isodibutilene ([1]) — che in germe racchiude l'odierno concetto di tautomeria, quale isomeria d'equilibrio — illustra le sue vedute sugli stati d'equilibrio togliendo appunto esempî dal gruppo dei composti cianici. « Come esempio di simile duplicità di struttura si può accennare l'acido cianico, l'acido prussico etc., e da questo punto di vista non sembra necessario nè possibile determinare se l'acido cianico sia la carbimmide o l'idrato del radicale cianogeno, se l'acido prussico sia un nitrile o una carbilammina ». Questo modo di vedere, svolto ulteriormente da Laar, secondo cui gl'isomeri sarebbero in sostanza ridotti a vere « fasi », in ogni caso inseparabili, si è introdotto nella letteratura e si è mantenuto sino al giorno d'oggi con una saldezza che deve far meraviglia quando si consideri che, restandosi almeno nel campo dei composti cianici più noti, esso manca di qualsiasi fondamento sperimentale.

Le idee manifestate a tal proposito dal Nef ([2]) si trovarono forse troppo ardite; il punto di vista in cui si pose quest'autore nel discutere, e rigettare, l'ipotesi della tautomeria, si giudicò affatto « radicale » ([3]) e così, mentre nel campo dei composti chetonici l'isolamento di coppie d'isomeri ben distinti ricondusse tosto la pretesa tautomeria ad una vera e propria isomeria di struttura, — nel gruppo dei composti cianici si continuò ad immaginare un tal fenomeno di tautomeria proprio nel senso primitivo dell'ipotesi di Butlerow. E ciò è tanto vero che nei trattati, anche i più completi ([4]), e nelle scuole, gli esempî classici con cui s'illustra il concetto di tautomeria sogliono prendersi appunto dal gruppo dei composti cianici.

([1]) Ann. d. Ch. *189*, 77 (1877).
([2]) Ann. d. Ch. *287*, 351 (1895).
([3]) Cfr. W. Wislicenus, Ueber Tautomerie, Sammlung II, 226 (1897).
([4]) P. es. in quello di V. Meyer; cfr. l'ultima edizione (1906) pag. 118-123.

Ma l'arbitrio di questa veduta si può facilmente mettere in evidenza. Se non si è riusciti in questo gruppo ad isolare coppie isomere di forme fondamentali, non per questo è da vedersi nell'unica forma nota la coesistenza di due fasi. L'unica sostanza che, considerata *a priori*, potrebbe dare adito a un dubbio simile sarebbe solo l'acido cianico; la natura di sostanza unica per un acido così poco conosciuto allo stato libero potrebbe infatti sembrare discutibile e non sarebbe illecito perciò supporvi, *a priori*, una vera e propria miscela di forme isomere. Se poi nel suo comportamento con i diazo-idrocarburi, l'acido cianico libero mostra invece, come si disse, la natura di sostanza unica, tanto meno potranno interpretarsi come miscele allelotrope, nel senso di Knorr, le altre sostanze dello stesso gruppo con proprietà fisiche ben determinate e costanti. Le due classi di derivati che si riferiscono ad ognuna di esse non sono in alcun caso ottenute *direttamente* dalla forma fondamentale; anzi, i loro rapporti con essa sono talvolta tanto indiretti che, ammessa pure per quella forma una sola struttura, rimarrebbe sempre indeciso il quesito quale sia questa struttura. La più eloquente prova di ciò la si ha nel fatto che fra gli oppositori stessi dell'ipotesi della tautomeria, l'acido prussico p. es. è stato interpretato in vario senso, e cioè da alcuni come formonitrile, da altri come carbilammina [1].

Le esperienze che descriviamo nella presente Nota sono perciò da intendersi nello stesso senso di quelle istituite da uno di noi sull'acido cianico [2] e sull'acido prussico [3]: esse furono eseguite cioè coll'intento di assodare se fosse giustificato per taluni composti cianici il concetto che se ne ha generalmente di sostanze « tautomere », o non si dovessero piuttosto interpretare tali sostanze come costituite secondo una sola, ben determinata, struttura. Ora da questo punto di vista il risultato delle nostre esperienze è perfettamente decisivo; infatti, dai varî composti succennati, ai quali pur corrispondono, com'è noto, due serie isomere di derivati alcoolici, *ottenemmo in ogni caso una sola serie di eteri, con rendimento quantitativo.*

(1) La letteratura di quest'argomento è riassunta nella Nota sottocitata di Peratoner e Palazzo.

(2) Palazzo e Carapelle, l. c.

(3) Peratoner e Palazzo, Gazz. chim. ital. *38*, 102 (1908).

Acido cianurico, $(CON)_3H_3$.

Allorchè abbiamo intrapreso le nostre esperienze sull'acido cianurico, la struttura di questa sostanza era da considerarsi quasi del tutto chiarita; abbiamo però voluto esordire con esse, sembrandoci che i risultati dovessero conferire la massima attendibilità alle nostre ulteriori esperienze coi diazo-idrocarburi grassi. In realtà la struttura che secondo le presenti ricerche dobbiamo assegnare all'acido cianurico è quella stessa che ha dimostrato di recente Hantzsch con un metodo fisico insospettabile (¹); e poichè questa struttura non è, d'altro canto, la struttura normale che si ricaverebbe dalle prime esperienze di Ponomarew e di Hofmann, così risulta manifesto che fra i diversi metodi *chimici* per determinare la costituzione di sostanze « tautomere », quello fondato sul diazometano è veramente preferibile.

La superiorità di questo metodo non si potrebbe, del resto, meglio illustrare se non considerandosi le difficoltà che presenta l'interpretazione delle esperienze ora citate di Ponomarew e di Hofmann e confrontandole col risultato tanto netto che è, invece, offerto dalla reazione col diazo-metano. Così, quelle esperienze sembrano talvolta contraddittorie: il cianurato triargentico fornisce essenzialmente eteri normali, — l'acido cianurico eterificato con acido cloridrico e alcool, fornisce invece un N-etere; epperò se Hofmann si decise per la struttura normale, ciò fu principalmente in base all'osservazione che l'unico acido cianurico noto si ottiene da un composto cianico normale, il tricloruro di cianogeno. E senza dubbio i rapporti messi allora in evidenza dall'Hofmann fra l'acido cianurico di struttura dubbia, il tricloruro di cianogeno e l'acido tio-cianurico, questi due ultimi ritenuti normali, erano abbastanza suggestivi perchè la struttura normale proposta da Hofmann non trovasse dei fautori. Tuttavia, delle ricerche d'indole fisica hanno, posteriormente, sempre più messo in chiaro la struttura isocianica dell'acido. Le misure di conduttività elettrica eseguite da Bader (²), le altre di Lemoult (³) sul calore di combu-

(¹) La dimostrazione *rigorosa* riguarda tuttavia soltanto una parte della molecola $C_3H_3N_3O_3$.
(²) Zeitschrift f. phys. Ch. *6*, 310 (1890).
(³) Compt. rend. *125*, 871 (1897).

stione. quelle di Kieseritzky (1) relative alla tensione elettrica del mercurio nel cianurato mercurico, sono tutte un buon contributo in favore della struttura immidica.

Ancora più persuasive in questo senso sono poi le esperienze eseguite da Hantzsch in questi ultimi anni. Egli riesce ad isolare due sali di mercurio (2) che mostrano un contegno essenzialmente diverso. Dal loro comportamento con gli alcali è facile però porre la loro diversità in relazione con una struttura diversa: l'uno contiene il metallo all'ossigeno, l'altro lo contiene all'azoto. Se si parte dall'acido cianurico libero, non si ottiene che il sale col mercurio all'azoto, e per ricavare, invece, il sale isomero, col metallo all'ossigeno, è necessario partire da un cianurato alcalino. Adunque l'acido cianurico che, in assenza d'alcali, fornisce il puro sale col mercurio all'azoto, ha la struttura di tricarbimmide, mentre è da ascriversi soltanto alla presenza d'alcali la sua isomerizzazione in quella forma a cui corrisponde il sale mercurico all'ossigeno. Come fa osservare l'autore, questo sale si forma « unicamente allorchè, « per la tendenza del metallo alcalino a unirsi coll'ossigeno, questo « metallo fortemente positivo provoca il tipo di struttura normale, « in forma di sale trisodico $(CN)_3(ONa)_3$. »

L'autore anticipa qui il risultato del lavoro comparso in seguito, col quale egli assoda per l'acido cianurico la natura di pseudo-acido (3). Esaminando la conduttività elettrica dell'acido cianurico a temperature crescenti, egli osserva un aumento del coefficiente di temperatura; ma un aumento simile è caratteristico per molti pseudo-acidi « con isomeria di jonizzazione » (4), quindi è assai probabile che *uno* dei gruppi CO . NH, in soluzione acquosa, si comporti come il gruppo di un pseudo-acido. Ciò che quì rimane una semplice probabilità, diviene dimostrazione diretta e rigorosa per ciò che riguarda il comportamento del gruppo CO . NH nel cianurato bisodico: in questo caso, il decrescere dell'idrolisi coll'innalzarsi

(1) Zeitschrift f. phys. Ch. *28*, 403 (1899).
(2) Berichte, *35*, 2717 (1902).
(3) Berichte *39*, 139 (1906).
(4) In contrapposto ai veri acidi il cui coefficiente di temperatura si abbassa con l'innalzarsi della temperatura; cfr. H. Euler, Zeitschrift f. phys. Ch. *21*, 259. Per il concetto di pseudo-acido e di isomeria di jonizzazione in generale si veda poi Hantzsch, Berichte *32*, 575 (1899).

della temperatura è un criterio indiscutibile per affermare la trasposizione intramolecolare nel senso dello schema

$$.CO.NH. + NaOH \longrightarrow .C(ONa):N. + H_2O$$

Estendendo dunque questo risultato (benchè con un certo arbitrio) *a tutta la molecola* dell'acido cianurico, Hantzsch ne trae la conclusione, eminentemente probabile, che questa sostanza sia un *pseudo-acido totale*, s'identifichi cioè con la tricarbimmide.

Ora, se anche si voglia lasciare indecisa - come infatti dovrebbe restare a rigore - la struttura da attribuirsi a tutta quanta la molecola dell'acido cianurico libero, resta per lo meno indubbiamente assodato il fatto che al sale bisodico spetta la costituzione $C_3N_2(ONa)_2:NH$, laddove il sale trisodico contiene tutti e tre gli atomi di metallo all'ossigeno [1]. Noi siamo dunque in presenza di una sostanza la quale dà il sale di un acido di tipo da essa diverso, e lo dà non per spontanea oscillazione dell'atomo d'idrogeno fra le due configurazioni isomere [2], *ma in virtù di un meccanismo che è solo inerente alla presenza dell'alcali.* Quale conto si potrà perciò tenere, domandiamo noi, nel giudicare la costituzione di sostanze simili, dei risultati della loro eterificazione, se questa si effettua attraverso sali la cui struttura può non rispecchiare affatto la forma fondamentale?

L'esperienza che noi abbiamo eseguito col diazometano sull'acido cianurico è da porsi per il suo risultato accanto a quella sopracitata di Hantzsch, in cui, partendosi dall'acido libero, si forma un sale di mercurio col metallo attaccato esclusivamente all'azoto. Infatti ne abbiamo ricavato *quantitativamente* l'etere N-trimetilico già conosciuto, dal p. f. 175°, senza traccia di eteri che contengano metili all'ossigeno e all'azoto insieme [3].

L'eterificazione dell'acido cianurico col diazometano fu eseguita a temperatura ordinaria nel modo consueto, aggiungendosi in varie riprese l'acido cianurico anidro, finamente polverizzato,

(1) Esso fornisce infatti un sale mercurico che contiene tutto il metallo all'ossigeno.

(2) Infatti, partendosi dall'acido libero, si ottiene il puro sale col mercurio all'azoto.

(3) Gli eteri cianurici *misti*, con alchili all'azoto e all'ossigeno, sono stati descritti recentemente da Hantzsch e Bauer, Berichte *38*, 1005 (1905).

alla soluzione eterea di diazometano. Lo sviluppò gassoso è sulle prime alquanto vivace, poscia la reazione si va sempre più attenuando, a misura che diminuisce la concentrazione del diazo-idrocarburo. Per questa ragione abbiamo trovato opportuno aggiungere di tanto in tanto al liquido di reazione delle soluzioni eteree molto concentrate di diazometano; ciò equivale ad usare sin da principio eccesso del reattivo e permette di conseguire più rapidamente l'eterificazione completa dell'acido. Quando lo sviluppo gassoso è completamente cessato (il liquido deve contenere diazometano), si distilla del tutto il solvente e si raccoglie il residuo cristallino. Questo, senza depurazione di sorta, mostra il p. f. 175° dell'isocianurato trimetilico, ed il suo peso corrisponde esattamente al rendimento previsto. Cristallizzato dall'acqua mantiene immutato il suo punto di fusione.

Acido tio-cianico, HCyS.

Sulla costituzione dell'acido tio-cianico non si trova nella letteratura una vera e propria controversia. P. Klason, a cui si debbono svariati tentativi diretti ad isolare l'acido libero, manifestò il parere che questo esistesse nelle soluzioni con la struttura normale $H . S - C \equiv N$, mentre allo stato perfettamente anidro, e in presenza di acidi forti, fosse parzialmente trasformato nell'isomero $S = C = N . H$ (¹). Ma, a quanto pare, gli autori non hanno tenuto conto di questo modo di vedere (²) e sono concordi nell'assegnare all'acido libero (ed anche ai suoi sali) la struttura normale $N \equiv C - S . H$.

Senza dubbio ha dovuto contribuire molto a questo notevole accordo il fatto che i sali forniscono all'eterificazione unicamente i derivati normali $N \equiv C - S . R$, senza traccia di senfoli $S = C = N . R$, mentre i cianati, nelle stesse condizioni, forniscono solo gli eteri isocianici. Tuttavia, se, avuto riguardo all'eterificazione dei tio-cianati metallici, può sembrare che i senfoli non abbiano con questi alcun rapporto, un certo nesso fra le due classi di composti si può scoprire in un tipo comune di reazione da cui esse prendono origine. La reazione dell'ammoniaca sul solfuro di

(¹) Journ. f. prakt. Ch. *33*, 400; *36*, 64 (1887).

(²) Il quale non ha infatti un vero fondamento nell'esperienza e sembra anzi del tutto arbitrario.

carbonio, dalla quale si forma il rodanato ammonico, ricorda la reazione che si esegue con le ammine, e da cui non si ricavano che senfoli. Oltre a ciò, fra i modi di formazione dei tio-cianati metallici ve n'è uno che parlerebbe piuttosto in favore della loro struttura immidica. Ed invero, in armonia col fatto che l'ossidazione dei cianuri metallici conduce agl'isocianati, si sarebbe indotti a concepire in modo parallelo la loro solforazione

$$C = N.Me + S \quad = \quad S = C = N.Me$$

tanto più considerandosi che le carbilammine, vengano ossidate, oppure solforate, forniscono in ogni caso derivati isocianici:

$$C = N.R + O \quad = \quad O = C = N.R \qquad (^1)$$

$$C = N.R + S \quad = \quad S = C = N.R \qquad (^2)$$

A ogni modo, astrazione fatta dai lavori di Klason, in cui, come si disse, trovasi finanche fatto cenno di un'equilibrio che si stabilirebbe in presenza di solventi fra le due forme isomere $N \equiv C - S.H$ e $S = C = N.H$, una vera questione sulla « tautomeria » dell'acido tio-cianico non è mai sorta. Epperò, considerandosi che le nostre conoscenze sull'acido tio-cianico libero sono assai scarse, tale quistione potrebbe, o avrebbe potuto, sorgere, nello stesso modo come si è rimasti lungo tempo indecisi circa la struttura del corrispondente acido ossigenato. A questo proposito dobbiamo citare un recente lavoro di A. Werner, sopra alcuni sali complessi di cobalto (3), in cui si trova fatta menzione di un acido tio-cianico « tautomero ».

Nei composti complessi del cobalto coll'acido solfo-cianico si presentano interessanti casi d'isomeria di struttura, non ancora osservati in chimica inorganica, e specialmente adatti, secondo l'autore, a recare un contributo in talune questioni della tautomeria. Il residuo alogenico dell'acido (CSN)', che il più delle volte è attaccato all'atomo centrale di cobalto mediante lo zolfo, in qualche caso vi aderisce, invece, per mezzo dell'azoto, epperò si hanno in alcuni casi delle serie isomere di sali complessi, la cui differenza è proprio della stessa natura di quella che corre tra i senfoli e

(1) Gautier, Ann. d. Ch. *149*, 313 (1869).
(2) Nef, Ann. d. Ch. *280*, 296 (1894).
(3) Zeitschrft f. an. Ch. *22*, 91 (1900).

gli eteri tio-cianici normali ([1]). Dice l'autore: « all'acido tio-cianico

$[S = C = N.H \rightleftarrows H.S - C \equiv N]$ « non corrispondono

« solo due serie di eteri, gli eteri normali ed i senfoli, bensì an-
« che due serie di sali non jonizzabili, i rodanati e gli iso-rodanati ».
Se il Werner usi qui per l'acido tio-cianico l'espressione « tautomero » nel vero senso della parola, intendendo cioè di lasciare imprecisata la struttura dell'unico acido tio-cianico HCyS noto, in quanto cioè essa sarebbe da esprimersi con una stato d'equilibrio, oppure attribuisca ai superiori schemi soltanto il significato di modelli ideali, di riferimento, per i suoi sali complessi isomeri, non si rileva ulteriormente dal suo lavoro. Certo è a ogni modo, che questi sali complessi col metallo all'azoto, essendo ottenuti da altri sali, dai tio-cianati metallici, non hanno alcun rapporto diretto con l'acido tio-cianico libero, epperò la loro esistenza non permette di trarre alcuna conclusione relativamente alla struttura di quest'ultimo.

Per la *reazione col diazometano* ci siamo valsi di soluzioni di acido tio-cianico ottenute estraendosi con etere soluzioni acquose di solfo-cianato potassico, previamente aggiunte di acido solforico. A questo proposito trovammo opportuno praticare parecchie estrazioni con poco etere alla volta: in tal modo si può asportare completamente il rodanato ferrico, che quasi sempre si forma per traccie inevitabili di ferro, ed ottenere una soluzione eterea di acido tiocianico affatto incolora. Avuto riguardo alla notevole solubilità dell'acido tio-cianico nell'etere ([2]), i primi estratti, che nel nostro modo di operare non si utilizzano, contengono altresì la massima parte dell'acido, epperò conviene adoperare una soluzione molto concentrata (20 %) di solfocianuro potassico che non si esaurisce troppo presto. L'acidificazione e le diverse estrazioni successive in vista della facile alterabilità dell'acido tio-cianico vengono praticate a bassa temperatura (-5°); l'estratto etereo incoloro si dibatte con

([1]) Ciò si riconosce nettamente dal contegno diverso che mostrano all'ossidazione le due serie isomere; i rodanati normali vengono decomposti con eliminazione del residuo solfocianico, gl' iso-rodanati, invece, in armonia con la formazione di ammine nell'idrolisi dei senfoli, forniscono composti metallo-ammoniacali.

([2]) Berichte *29*,949 nota.

cloruro di calcio puro e si lascia infine una notte sopra solfato sodico anidro, ed esente di ferro, mantenendolo durante questo tempo a temperatura bassa (0°).

La reazione di questo estratto (il quale, ottenuto e conservato nelle condizioni descritte, non mostra traccia di alterazione) sulle soluzioni eteree di diazo-idrocarburi grassi è vivacissima anche alla temperatura di —10°, ancora più energica di quella osservata da uno di noi nel caso dell'acido cianico. Abbiamo potuto perciò eterificare l'acido a bassa temperatura, ed anzi, acciocchè la reazione non fosse troppo tumultuosa, trovammo utile far gocciolare lentamente la soluzione eterea, fredda, di acido tio-cianico sulla soluzione eterea di diazometano che si manteneva a 5-6° sotto zero. Fu altresì nostra cura quella di evitare il più lieve eccesso di acido tio-cianico, e a questo fine l'operazione venne sospesa prima che il liquido etereo fosse completamente decolorato. In tal modo era esclusa la possibilità che al prodotto di eterificazione si mescolassero le sostanze che prendono origine nella decomposizione dell'acido tio-cianico. Dopo riposo di alcune ore, il liquido di reazione si distillò a bagno-maria: il residuo oleoso, incoloro, dall'odore di porro, venne lasciato per qualche tempo in contatto con cloruro di calcio (¹) indi frazionato. Tranne una piccola porzione passata fra 40-70° ed una porzione affatto insignificante passata sotto 100° il liquido distillò completamente da 130 a 133°; esso risultava dunque di tio-cianato di metile puro (p. eb. 133°). Il senfolo corrispondente bolle a temperatura alquanto più bassa, 119°, e mostra per altro un punto di fusione relativamente elevato, 31°. Non mancammo del resto di assicurarci anche altrimenti della purezza del nostro prodotto. Poichè i senfoli addizionano ammoniaca con la massima facilità, convertendosi nelle corrispondenti monoalchil-tiouree (solide) per il noto schema

$$\overset{N.R}{\underset{}{\overset{/\!/}{C}}}{=}S \;+\; \begin{matrix} H \\ | \\ NH_2 \end{matrix} \;=\; \begin{matrix} NH.R \\ / \\ C{=}S \\ \backslash \\ NH_2 \end{matrix} \;,$$

sottoponemmo per qualche tempo il nostro prodotto dal p. eb.

(¹) Durante l'eterificazione, i liquidi freddi condensano il vapor d'acqua ambiente, e così il prodotto di reazione si trova infine notevolmente umido.

130-133°, nonchè le insignificanti porzioni passate sotto 100°, all'azione dell'ammoniaca gassosa secca, ma non si formò in alcun caso neppure traccia di cristalli. Il nostro prodotto di reazione era dunque affatto scevro di metil-senfolo.

Esito analogo ebbe l'*eterificazione dell'acido tio-cianico col diazo-etano*. Operando nel modo descritto, si ottiene con reazione rapida un prodotto liquido, dall'odore non pungente di porro, che non reagisce affatto con l'ammoniaca e che distillato, passa a 140-142°, com'è indicato nella letteratura per il tio-cianato d'etile.

Adunque, nelle condizioni da noi studiate, l'acido tio-cianico libero mostra una sola struttura, e questa struttura, a differenza di quella precedentemente stabilita per l'acido cianico, è la struttura cianica normale. La diversità è da attribuirsi naturalmente al carattere più negativo dello zolfo in confronto con l'ossigeno; questo carattere deve manifestarsi nel senso di provocare la struttura a cui spetta il più elevato grado di acidità e tale è certamente quella assodata $N \equiv C - S.H$; infatti un composto isomero della struttura $S = C = N.H$, analoga ai senfoli, dovrebbe, come fu già osservato da Klason, interpretarsi piuttosto come base. In armonia con la diversa struttura dei due acidi, cianico (iso) e tio-cianico, si può porre allora il contegno diverso che essi mostrano allorchè sono lasciati alla temperatura ordinaria. Infatti, fra i prodotti di trasformazione dell'acido tio-cianico non ve n'ha in tal caso alcuno che corrisponda all'acido cianurico o anche alla ciamelide.

Sarebbe stato nostro desiderio applicare la reazione dei diazo-idrocarburi anche all'acido tio-cianico solido, previamente isolato, ma non siamo riusciti in alcun caso ad avere il prodotto assolutamente puro, quale è stato descritto nello scorso anno da A. Rosemheim e R. Levy [1]. Il metodo di preparazione seguito da questi autori è relativamente semplice, tuttavia nella sua descrizione è forse trascurato qualche particolare che avrà la sua influenza sulla buona riuscita dell'operazione. Invero, nei diversi tentativi da noi fatti, sempre nelle condizioni descritte da Rosenheim e Levy, non abbiamo mai ottenuto l'acido puro, perfettamente cristallino e bianco.

(1) Berichte *40*, 2155 (1907).

Acido tio-cianurico, $(CSN)_3H_3$.

Anche sulla costituzione di quest'acido non è mai sorta nella letteratura una controversia. Tale struttura merita nondimeno una discussione più ampia, anche perchè si crederebbe a prima vista di potere utilizzare i risultati avuti con l'acido tio-cianico come conferma della struttura normale del suo polimero. In verità i rapporti fra l'acido tio-cianico e l'acido tio-cianurico sono notevolmente diversi da quelli che esistono fra i corrispondenti composti ossigenati. Nel caso dell'acido cianurico è assodato sperimentalmente un rapporto diretto di filiazione con l'acido cianico:

$$3(O:C=N.H) \longrightarrow (O:C=N.H)_3 \quad (^1) \; ;$$

invece, fra i prodotti di trasformazione dell'acido tio-cianico, non è stato mai osservato alcun polimero $C_3H_3N_3S_3$. Sotto questo punto di vista l'analogia di comportamento fra gli acidi liberi, cianico e tio-cianico, che per altri rispetti fu rilevata da Klason, (²) è, come or ora rilevammo, insussistente; quindi, a sostegno della struttura normale dell'acido tio-cianurico non rimarrebbe che la genesi dell'acido dal tricloruro di cianogeno normale.

Tale genesi è l'argomento su cui Hofmann fondò la struttura normale dell'acido tio-cianurico. L'autore ritenne che il tricloruro di cianogeno reagisse in egual modo con diversi reattivi, e perciò avendo assodata la struttura normale per vari prodotti, p. es. per quelli provenienti dalla reazione del $(CN.Cl)_3$ col metilato e col mercapturo di sodio, attribuì una struttura simile anche agli acidi cianurico e tio-cianurico ricavati dalla reazione del $(CN.Cl)_3$ rispettivamente con MeOH e con MeSH (³). Ma dopo quanto si è sopra discusso per l'acido cianurico, il criterio di Hofmann perde naturalmente ogni valore. Infatti avuto riguardo al risultato dei lavori

(¹) Liebig, Klason, l. c., *33*, 129 (1886).

(²) In base del resto ad una conoscenza assai imperfetta dell'acido tiocianico. Infatti — come hanno dimostrato Rosenheim e Levy (l. c.) — il liquido giallognolo descritto da Klason come acido tio-cianico anidro è solo un miscuglio di CN.SH (mai più del 50 %), CNH e diverse sostanze solforate (H_2S, SO_2, CS_2 etc.) L'acido tio-cianico puro è una sostanza cristallina bianca, asciutta, che fonde a 5° e che a 0° ed in recipienti chiusi si mantiene inalterata più ore.

(³) Me = Na o K.

di Hantzsch, secondo cui il cianurato trisodico è di costituzione *interamente normale*, mentre l'acido cianurico è, specialmente in in conformità delle nostre esperienze, interamente *carbimmidico*, si vede subito che Hofmann era in errore quando assimilava la reazione del tricloruro di cianogeno sull'idrato sodico a quella dello stesso composto sull'acqua; quindi la sua conclusione riguardo all'acido tio-cianurico potrebbe essere ugualmente erronea. Èd invero, mentre la struttura normale dei tio-cianurati alcalini, che si prevede in base al loro modo di formazione $[(CN.Cl)_3 + + 3MeSH]$, risulta dimostrata dal loro contegno con i joduri alcoolici, la struttura normale dell'acido tio-cianurico libero, teoricamente discutibile, non riceve una conferma ugualmente piena del del risultato dell'eterificazione col diazo-metano.

Le nostre esperienze mostrano in maniera evidente che *l'acido tio-cianurico non è del tutto normale*. Infatti nella *reazione col diazo-metano* non fornisce l'etere tio-cianurico normale, bensì un derivato trimetilico *misto*, che contiene una parte di metili allo zolfo ed una parte all'azoto. Secondo la nomenclatura introdotta da Hantzsch esso dovrebbe perciò designarsi come un *pseudo-acido parziale*, inquantochè fornisce un sale trisodico interamente normale, mentre allo stato libero contiene *una parte* dei gruppi HCyS ($^1/_3$ o $^2/_3$) in una forma che non è direttamente alogena („ salzbildend ").

Questa struttura mista da noi assodata sull'acido tio-cianurico è del resto nella migliore armonia con le costituzioni già dedotte, con esperienze analoghe, per gli acidi cianurico e tio-cianico. Se la si mette in relazione con la struttura normale dell'acido tiocianico, si osserva che la tendenza a un grado di acidità meno elevato — quale si osserva sempre nei polimeri in confronto con le sostanze fondamentali (¹) — si manifesta altresì con una parziale retrocessione dalla forma direttamente alogena alla forma di pseudo-acido; d'altro canto, ponendosi a raffronto lo stesso acido tiocianurico con il corrispondente composto polimero ossigenato, si osserva che il carattere più negativo dello zolfo si manifesta anche quì come nel caso degli acidi cianico e tio-cianico, nel senso di

(¹) Si confronti ad es. l'acido cianurico con l'acido cianico.

provocare in parte quel tipo di struttura a cui spetti un carattere acido più forte.

L'acido tio-cianurico fu da noi preparato secondo le indicazioni di Klason ([1]), cioè per azione del solfidrato potassico sul tricloruro di cianogeno. Operandosi con una soluzione molto concentrata di KSH si precipita un sale potassico che si presta molto bene alla preparazione dell'acido tio-cianurico puro; esso viene prima lavato alla pompa indi si scioglie in acqua calda e la soluzione concentrata (filtrata) si precipita con leggero eccesso di acido solforico diluito.

La reazione dell'acido tio-cianurico col diazo-metano non è notevolmente più energica di quella osservata sull'acido cianurico e si può effettuare quindi in modo analogo a temperatura ordinaria. Quando lo sviluppo gassoso è cessato, si distilla il solvente (etere) e si cristallizza il residuo solido dall'acido acetico diluito. Si ottiene così una sostanza di colorito giallognolo, dall'aspetto soffice, che rappresenta il prodotto di eterificazione completa.

I) Gr. 0,1093 di sostanza fornirono cmc. 18,5 di azoto, misurati a 24° ed a 757 mm.

II) Gr. 0,1122 di sostanza fornirono cmc. 19,1 di azoto misurati a 24° ed a 759 mm. Su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_3N_3S_3(CH_3)_3$
N	18,89	19,04	19,17.

La diversità di questo prodotto dall'etere trimetil-tio-cianurico normale conosciuto risulta anzitutto dal suo punto di fusione che è sito a 133-135° e non a 188°; in secondo luogo si rileva facilmente dall'aspetto affatto diverso delle due sostanze. La sua struttura mista, infine, risulta dalla natura dei prodotti d'idrolisi. Infatti, soprariscaldato con acqua (e acido cloridrico), il detto etere fornisce anidride carbonica, idrogeno solforato, metilammina e metilmercaptano. L'anidride carbonica e l'idrogeno solforato furono riconosciuti come di solito: i gas contenuti sotto pressione nei tubi chiusi all'uscita si saggiarono con delle cartine all'acetato di piombo, oppure si fecero sfuggire attraverso una soluzione d'idrato baritico. Per identificarsi la metilammina, il liquido acido fu concen-

([1]) L. c. *33*, 116 (1886).

trato a piccolo volume, indi distillato cautamente con un leggero eccesso d'alcali; il distillato diede la reazione dell'isonitrile. Quanto al metil-mercaptano ritenemmo superfluo caratterizzarlo altrimenti che all'odore ributtantissimo, per sè stesso caratteristico, dei gas.

Il presente risultato potrebbe anche interpretarsi supponendosi che il nostro prodotto di reazione rappresenti un miscuglio dell'etere trimetil-tiocianurico normale con un etere trimetil-tio-isocianurico (non conosciuto), formati simultaneamente nella reazione dell'acido libero col diazo-metano. Aggiungiamo però che cristallizzando da un altro solvente, cioè dall'alcool metilico leggermente diluito, tanto il prodotto grezzo, quanto il prodotto già cristallizzato dall'acido acetico, ottenemmo in ogni caso la stessa sostanza unica dall'identico punto di fusione di prima, 133-135°.

Cianammide, CN_2H_2.

La questione sulla struttura della cianammide non può riassumersi molto brevemente, avuto riguardo alla letteratura tanto estesa; tuttavia non crediamo superfluo, prima di descrivere le nostre esperienze, mettere in rilievo almeno i punti più salienti

Clöez e Cannizzaro, che sin dal 1851 ottennero tale composto per azione dell'ammoniaca sui composti alogenati del cianogeno (1), lo ritennero senz'altro come ammide cianica autentica, corrispondente all'acido cianico normale

$$N \equiv C - OH \quad \longrightarrow \quad N \equiv C - NH_2$$

Ma alcuni anni dopo si sollevarono dei dubbi su tale costituzione. L'incentivo fu dato dalla scoperta del sale biargentico CN_2Ag_2. E. Mulder che fu il primo ad isolarlo ed analizzarlo (2), fece osservare che questo sale si forma anche quando la cianammide sta in eccesso rispetto al nitrato d'argento; adottando la formula $NC.NH_2$ non si comprenderebbe dunque, secondo l'autore, perchè vengano sostituiti due atomi d'idrogeno; « per conseguenza è da supporsi « che il composto CN_2H_2 sia di struttura simmetrica $H.N{=}C{=}N.H$. « Per questo composto è allora inadatto il nome cianammide; questo « vale per il composto $NC.NH_2$ che non sembra esistere, e si po- « trebbe usare dunque in sua vece il nome carbimmide o carbo-di-

(1) Ann. d. Ch. *78*, 229.
(2) Berichte *6*, 656 (1873).

« immide ». Secondo Mulder numerose reazioni del composto CN_2H_2 si possono porre in armonia con tale struttura simmetrica e questa spiega poi a preferenza dell'altra normale, il comportamento del composto con l'acido cloridrico. Così ad es. il bicloridrato $CN_2H_2.2HCl$ parla più in favore della formula $C(:N.H)_2$ che non di quella normale [1].

Questo modo di vedere ha incontrato tuttavia una notevole opposizione. E. Drechsel, che tanto ha contribuito alla conoscenza della cianammide, faceva osservare qualche anno dopo che il maggior numero delle reazioni da cui si forma, o in cui entra il composto CN_2H_2, noto col nome di cianammide, non sono adatte a chiarirne la struttura. Egli assegna però, da questo punto di vista, speciale importanza alla reazione della cianammide col nitrito d'argento. Il cianuro d'argento che si ricava da essa proviene, secondo l'autore, dalla riduzione del cianato prodottosi in un primo tempo [2], conseguentemente la sostanza in questione non può possedere che la struttura di ammide cianica. « Sono possibili due composti a cui « spetti la formula CN_2H_2, la cianammide $NC.NH_2$ e la carbo-di- « immide $C(:N.H)_2$. Finora si conosce un solo di questi corpi, e « poichè esso si forma facilmente da altri composti cianici ed è « nuovamente trasformabile in essi, così esso è da riguardarsi come « la vera cianammide. La carbo-diimmide non è ancora nota, de- « v'essere ancora preparata » [3].

Noi potremmo qui rilevare che, ove gli argomenti di Drechsel si ritengano accettabili, essenzialmente diversa dovrebbe oggi essere la conclusione da ricavarsene riguardo alla struttura della cianammide: infatti, i composti cianici nei quali questa è trasformabile, il cianato ed il cianuro d'argento, sono da riguardarsi senza alcun dubbio come isocianici.

Ma del resto, anche allora, il quesito non si ebbe come risolto. E così da alcuni autori fu tentata p. es. l'eterificazione della sostanza. Riscaldando per più ore il sale biargentico della cianammide con joduro d'etile in eccesso, M. Fileti e R. Schiff ricavarono una dietil-cianammide [4] identica a quella già ottenuta per altra

(1) Berichte 7, 1635 (1874).
(2) $NC.OAg + NO.OAg = NO_2OAg + NC.Ag$.
(3) Journ. f. prakt. Ch. *11*, 350 (1875).
(4) Berichte *10*, 425 (1877); cfr. pure Gazzetta 7, 204 (1877).

via da Clöez e Cannizzaro, epperò attribuirono alla cianammide la struttura normale, osservando che il loro composto dietilico, indubbiamente normale, era stato ottenuto *direttamente dalla cianammide*.

Ora, se così fosse veramente, la questione sulla struttura della cianammide dovrebbe ritenersi chiusa. Senonchè, la dietil-cianammide di Fileti e Schiff, essendo stata ottenuta in realtà *dal sale d'argento della cianamide,* potrebbe infatti non avere alcun rapporto colla cianammide stessa, libera. L'esperienza di questi autori non ha bandito il carattere d'inverosomiglianza che già Mulder (1) e Nencki (2) avevano attribuito a un sale biargentico $NC.NAg_2$, e così p. es. nel classico trattato di V. Meyer, in cui è fedelmente riferita, si trova espresso altresì il parere che la ripartizione dei due atomi di metallo, uno per gruppo immidico, $Ag.N = C = N.Ag$. « wohl für wahrscheinlicher gehalten werden muss, als der Eintritt « zweier Metallatome in eine Amidgruppe ». Conseguentemente l'idea che il composto in questione possa avere la struttura di carbo-diimmide non si è del tutto abbandonata, ed anzi, nei più importanti manuali (Beilstein, Dammer, Richter) vengono date ambedue le strutture.

Degno di menzione a questo proposito è un concetto che viene accennato nel Richter-Anschütz. In questo trattato (3) vien messo dapprima in rilievo, come un risultato generale dell'esperienza, che quanto più è asimmetrica la struttura di dati composti, tanto maggiore è la loro tendenza a formare edifici simmetrici, e per lo più a polimerizzarsi in sistemi ciclici; osservandosi allora che l'acido cianico e la cianammide posseggono una straordinaria tendenza a polimerizzarsi, se ne conclude che da questo punto di vista le formule cianiche normali si mostrano più attendibili. Ora, per l'acido cianico uno di noi ha messo fuori dubbio la struttura immidica $OC = NH$; dunque, la facile polimerizzazione della cianammide non può più invocarsi contro la struttura simmetrica di carbo-diimmide.

Noi crediamo di avere risolto in modo definitivo la questione, applicando anche alla cianammide la prova col diazo-metano che

(1) l. c.
(2) Berichte 9, 1009 (1876).
(3) Neunte Auflage (1900), p. 462.

si è mostrata tanto adatta per varii composti cianici. Poichè le ammidi sono praticamente indifferenti ai diazo-idrocarburi grassi [1], l'isolamento di un etere della cianammide è già condizionato alla struttura immidica di questa sostanza, e la reazione fornirebbe dunque dei composti essenzialmente diversi dalle dialchil-cianammidi normali $N \equiv C - NR_2$, fornirebbe, cioè, o le alchil-carbodiimmidi isomere $RN = C = NR$, oppure dei monalchil-derivati del tipo $H.N = C = N.R$.

Si vedrà tosto che l'esperienza corrisponde interamente all'ultima di queste due previsioni.

La cianammide adoperata per le nostre esperienze fu ottenuta per desolforazione della tio-urea con ossido di mercurio. In ciò seguimmo il processo di Volhard [2] con le opportune modificazioni arrecatevi da Drechsel [3], epperò ottenemmo del prodotto puro (affatto scevro di ciano-guanidina) dal p. f. 40° che è indicato nella letteratura.

L'*eterificazione della cianammide col diazo-metano* fu poi eseguita nel modo consueto. Il prodotto solido, perfettamente secco, venne introdotto, a piccole porzioni, nella soluzione eterea del reattivo ed il tutto si lasciò a sè per un giorno intero, dapoichè la reazione procede piuttosto lentamente, a temperatura ordinaria. Quando lo sviluppo gassoso fu completamente cessato, si distillò a bagno-maria la massima parte del solvente ed il residuo oleoso, incoloro, di odore piuttosto penetrante, si lasciò stare per alcune ore. Dopo questo tempo esso si era convertito in una massa bianca, in apparenza amorfa. Tale sostanza non poteva provenire che da un processo di polimerizzazione, epperò faceva escludere che si fosse formato anzitutto l'etere bisostituito normale $CN.N(CH_3)_2$, essendo noto da un lavoro di O. Wallach [4] che i derivati di questa forma non posseggono alcuna tendenza alla polimerizzazione.

Alcune determinazioni d'azoto eseguite sul prodotto cristallizzato da acqua e alcool ci mostrarono poi che esso non proviene nemmeno da un etere bimetilico simmetrico $C(N.CH_3)_2$, giacchè la

[1] Si ha infatti una reazione *lentissima* da cui non si ricava praticamente il prodotto d'eterificazione.

[2] Journ. f. prakt. Ch., *9*, 25 (1874).

[3] Journ. f. prakt. Ch., *11*, 298 (1875).

[4] Berichte *32*, 1872 (1899).

sua composizione corrisponde alla formula più semplice $CHN_2(CH_3)$.

I. Gr. 0,0465 di sostanza, già tenuta nel vuoto su acido solforico, fornirono cmc. 20,6 di azoto misurati a 23° ed a 776 mm.

II. Gr. 0,0492 di sostanza, diseccata a 100° fino a peso costante, fornirono cmc. 22,1 di azoto misurati a 22° ed a 764 mm. Su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $CHN_2(CH_3)$
N	49,29	50,12	50,00

Epperò, come lo mostra il suo punto di fusione, *esso rappresenta l'iso-trimetil-melammina* già descritta da Hofmann (1); così cristallizza con tre molecole d'acqua (calc. 24,32 %, trov. 24,45 %), e mostra la particolarità indicata posteriormente da Freund e Schwarz (2), e riconfermata ancora da Mc Kee (3), di fondere a 124°, solidificarsi pochi gradi sopra, e fondere nuovamente a 179°.

Anche il prodotto liquido che si ottiene nella *reazione della cianammide col diazo-etano* si polimerizza abbastanza facilmente. Avendo tentato di distillarlo nel vuoto (30-35 mm.), esso si convertì di colpo in un polimero ancora solido a 80°. *Anche questa sostanza è un'iso-melammina trisostituita.* Il suo punto di fusione a 92°, la sua igroscopicità, il suo contegno nella scissione con acido cloridrico, ci mostrarono indiscutibilmente la sua identità con l'iso-trietil-melammina ottenuta da Hofmann per polimerizzazione della monoetil-cianammide.

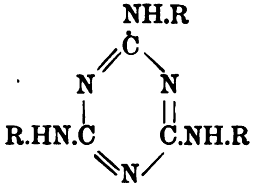
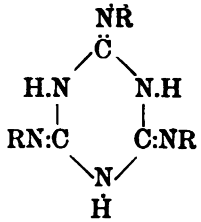
Per la struttura da attribuirsi alla cianammide resta dunque ad esaminarsi da qual tipo di monoetere si sono formate le nostre alchil-melammine. Ora, fra i due eteri

$$\text{I.}\quad HN = C = NR \quad \text{e} \quad \text{II.}\quad N \equiv C - NH.R.$$

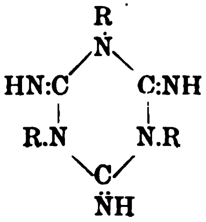
la nostra scelta non può cadere, come subito diremo, che esclusivamente sul I.

Com'è noto, si conoscono due serie isomere di trialchil-melamine:

(1) Berichte *3*, 624 (1870); *18*, 2784 (1885).
(2) Berichte *29*, 2498 (1896).
(3) Amer. Chem. Journ. *36*, 212 (1906).

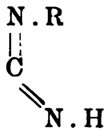
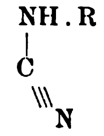
A)  B) 

Serie normale

C) 

Serie iso

la cui differenza sostanziale risiede nella posizione del radicale alcoolico: nei derivati della serie normale ([1]) esso fa parte in ogni caso (A o B) di catena laterale, nei derivati della serie *iso* ([2]), esso aderisce invece direttamente al nucleo, come risulta dai prodotti d'idrolisi, rispettivamente ammine primarie ed acido cianurico, ammoniaca ed eteri cianurici. Ora è facile vedere che un prodotto della formula HCN(N . R), da cui si generi per polimerizzazione l'iso-melammina corrispondente C), deve necessariamente avere la struttura I) di alchil-carbo-diimmide, e non quella II) di alchil-cianammide

I)  II) 

Difatti, mentre la polimerizzazione di I) può dar luogo, teoricamente, tanto al prodotto normale B) [e per conseguenza anche ad A)], quanto al prodotto *iso* C), dalla polimerizzazione di II) non si può ricavare questo prodotto C), ma soltanto quello A) (o B).

([1]) Che si ottengono unicamente dall'azione delle ammine primarie sul tricloruro di cianogeno.

([2]) Che si ottengono unicamente dalla polimerizzazione delle monoalchilcianammidi.

Avendo noi dunque ricavato dalla reazione del diazo-metano sulla « cianammide » la trimetil-iso-melammina, *pura, con rendimento quantitativo*, il mono-etere primitivamente formato non può essere, lo ripetiamo, che unicamente la metil-carbo-diimmide

$$H.N{=}C{=}N.CH_3.$$

Il superiore ragionamento deve naturalmente applicarsi anche ai prodotti HCN(N.R) che essendosi ricavati dalla reazione delle ammine primarie sul cloruro di cianogeno, si considerarono finora come alchil-cianammidi $N \equiv C - NH.R$. Invero, anche questi prodotti HCN(N.R) forniscono nella polimerizzazione soltanto delle iso-melammine (alchilate) [1].

Riflettendo ora che le melammine (alchilate) normali non si ottengono mai per polimerizzazione dei superiori prodotti HCN(N.R), ma soltanto per azione delle ammine primarie sul tricloruro di cianogeno normale, si vede che i due processi:

I) reazione di CN.Cl con le ammine primarie — polimerizzazione del prodotto,

II) polimerizzazione di CN.Cl — reazione del polimero con le ammine primarie,

non si corrispondono, come dovrebbero, nei risultati; dunque la supposizione che le due reazioni delle ammine, rispettivamente sul cloruro di cianogeno monomolecolare e sul cloruro polimero, siano affatto parallele, non può che essere erronea. La diversità di risultati nei due processi I) e II) non può vedersi altrove se non nel contegno diverso di CN.Cl e di $(CN.Cl)_3$ rispetto alle ammine primarie. Può darsi, ad esempio, che nel caso II si abbia una sostituzione pura e semplice, mentre nel caso I intervenga un meccanismo che travisa il tipo originale di struttura, ad es. il seguente

$$Cl.CN + H_2N.R = Cl-\overset{\overset{\displaystyle N.H}{\|}}{C}-NH.R = \overset{\overset{\displaystyle N.H}{\|}}{C}{=}N.R + HCl$$

Del resto ciò sembrerà molto naturale quando si rifletta che il potere d'addizione posseduto in genere dai composti con legame

(1) La facilità con cui questi prodotti si trasformano in iso-trialchil-melammine è quella stessa che noi abbiamo osservato sui nostri prodotti liquidi provenienti dalla reazione della cianammide coi diazoidrocarburi. Si confronti a questo riguardo l'osservazione recente di F. Baum, Berichte, *41*, 524 (1908).

multiplo fra carbonio e azoto deve trovarsi maggiormente esaltato nelle molecole semplici, (nel caso nostro sul cloruro di cianogeno $Cl-C\equiv N$) che non in quelle polimere le quali racchiudono una quantità minore di energia.

In questo modo anche la reazione dell'ammoniaca sul cloruro di cianogeno monomolecolare potrebbe interpretarsi analogamente come per le ammine primarie, e così se ne ricaverebbe appunto il prodotto dalla struttura di carbodiimmide $HN.=C=N.H$, dalla struttura, cioè, che secondo le nostre esperienze va appunto attribuita alla cosidetta « cianammide ».

Da ultimo non manchiamo d'insistere sul fatto che l'eterificazione della cianammide coi diazo-idrocarburi grassi parla essa stessa in favore della superiore struttura immidica. Il composto CN_2H_2 si comporta in ciò come schietto derivato dell'acido prussico

$$C=N.H \longrightarrow (O=C=N.H)$$

$$C=N.H \longrightarrow H.N=C=NH$$

nel mentre l'eterificazione di un'ammide cianica, avuto riguardo all'indifferenza delle ammidi con i diazo-idrocarburi, rimarrebbe un caso affatto isolato.

L'eterificazione parziale della cianammide non costituisce poi una difficoltà per la struttura ora attribuitale di carbo-diimmide. Si comprende subito che il debole grado di acidità dell'idrogeno immidico dell'acido prussico viene notevolmente esaltato dall'ingresso dell'ossigeno (acido iso-cianico), mentre l'introduzione di un gruppo immidico non può produrre che un affievolimento. Allo stesso modo che in soluzione acquosa i composti in cui essa funge ora da acido e ora da base, sono affatto idrolizzati, così pure, per un motivo analogo, essa è in soluzione eterea, al limite di eterificabilità con i diazo-idrocarburi. La sostituzione di un atomo d'idrogeno con un radicale alcoolico provoca per ciò un carattere decisamente basico e così l'ulteriore eterificazione non è più possibile.

Palermo, Istituto chimico della R. Università.

Dalle esperienze sopra descritte sull'acido cianurico, e più specialmente sulla cianammide, è facile rilevare che il diazo-metano reagisce anche sulle sostanze con carattere acido appena pronunziato. Ora avuto riguardo alla possibilità che la salificazione di numerose sostanze, con carattere acido molto debole, e che non sono tuttavia ritenute dei pseudo-acidi, avvenga egualmente come in questi ultimi, cioè con un meccanismo che altera la struttura fondamentale ([1]), mi sembra che l'impiego del diazo-metano debba in tali casi riuscire di aiuto assai valido per determinazioni di struttura e che debba preferirsi all'eterificazione dei sali; i risultati ottenuti con questo reattivo saranno almeno da accettarsi incondizionatamente, finchè la « tautomeria » immaginata in una sostanza si ridurrà a una semplice isomeria di jonizzazione. In tal modo si potrà dunque assodare la struttura di molte sostanze, per es. di varî acidi organici (per es. gli acidi idrossammici) ed inorganici, di parecchie ossime, di qualche lattimo (per es. l'isatina) ([2]), dell'antranile, nelle quali tutte si suppone infatti una struttura ben determinata senza che questa sia chiarita finora in modo veramente ineccepibile. Esperienze in questo senso su tutte le sostanze nominate saranno prossimamente riferite.

Esperienze di altro ordine dovranno poi mostrare se al diazometano possa accordarsi la medesima fiducia anche nel caso di sostanze con struttura veramente labile, siano esse delle sostanze uniche, o dei miscugli di più fasi. Mi riserbo perciò di istituire in proposito opportune ricerche, e principalmente sulle forme isomere di un interessante composto triazolico studiato di recente da O. Dimroth ([3]), tanto più che tale sostanza non reagisce con l'isocianato di fenile, neppure nella sua forma enolica.

F. C. Palazzo

([1]) Tale è, per es., il caso in cui entri in giuoco la dissociazione elettrolitica di tali sostanze, nonchè quella delle basi, ed in cui abbiano la loro influenza sull'andamento della salificazione anche le cariche elettriche dei joni. Ciò è stato supposto infatti da varî autori, cfr. ad es Goldschmidt, Berichte *23*, 253 (1890).

([2]) Dalla reazione dell'isatina sul diazo-metano ho ricavato un prodotto cristallino, bianco, dal punto di fusione 194°, che contiene ossi-metile e che differisce tuttavia dall'etere O.metilico finora descritto. Spero di poter presto riferire sulla natura di questa sostanza.

([3]) Ann. d. Ch. *335*, 1 (1904).

Sul contegno di alcune sostanze organiche nei vegetali.

Memoria I di G. CIAMICIAN e C. RAVENNA.

(Giunta il 23 febbraio 1908).

Malgrado il rigoglioso sviluppo che vanta attualmente la chimica organica per cui una gran parte delle sostanze che si ritrovano nelle piante e negli animali poterono essere riprodotte per via sintetica, riesce assai difficile, per non dire impossibile, rendersi esattamente ragione del modo come i composti organici si formino e si trasformino negli organismi. I metodi sintetici che si impiegano nei laboratori, devono essere, in genere, assai diversi da quelli naturali e la differenza consiste sopratutto nella diversità dei mezzi adoperati. Come è noto, per le sintesi artificiali, è necessario ricorrere ai reattivi più energici e ad elevate temperature. Si vede invece che le piante producono le sostanze organiche coi mezzi apparentemente più semplici ed a temperatura ordinaria. La chimica organica, intesa nel senso di chimica degli organismi, si trova però ancora in un assai primitivo stato di sviluppo, perchè non è sufficiente di conoscere per un dato composto o per un dato gruppo di composti la natura chimica, la costituzione e la sintesi, ma è inoltre necessario sapere in qual modo le sostanze organiche prendono origine negli organismi e a quale funzione biologica esse sono destinate. Massime per le piante, questi problemi acquistano un singolare interesse perchè è noto che in esse segnatamente si compiono con facilità i più svariati processi sintetici. Le vie che possono condurre alla soluzione di tali questioni, sono diverse. Anzitutto si può cercare di riprodurre i composti organici con mezzi blandi e con processi sintetici possibilmente somiglianti a quelli naturali. In questo senso sono stati fatti molti ed anche fortunati tentativi. Si è ad esempio fatta la sintesi delle materie zuccherine semplici partendo dall'aldeide formica; si sono ottenuti vari composti di natura eterea come grassi e zuccheri complessi per mezzo di quegli stessi fermenti che sono probabilmente impiegati dalle piante. Si è tentato inoltre di evitare l'intervento di reattivi e di studiare gli effetti chimici che sulle sostanze organiche determinano le radiazioni luminose. D'altra parte si è cercato di penetrare più direttamente nelle vicende chimiche

naturali studiando le trasformazioni che avvengono nelle piante stesse. Così, ad esempio, si è potuto accertare che la formazione dell'amido è preceduta da quella di materie zuccherine semplici perchè alimentando opportunamente le piante con queste ultime, si può determinare nelle foglie una ricca formazione di amido. In questo senso si potrebbero citare molte altre esperienze, ma il campo di queste ricerche apparisce ancora assai vasto e poco coltivato.

Noi abbiamo però tentato di portare qualche contributo alla soluzione di questi problemi iniziando una serie di studi intorno al contegno di alcune sostanze organiche nei vegetali. In questa prima Memoria descriveremo le esperienze che abbiamo eseguito per cercare di risolvere la questione che riguarda la formazione e il significato biologico dei *glucosidi*.

Sulla genesi e la funzione fisiologica di questi corpi, non si hanno che nozioni assai limitate. È stato supposto che siano sostanze di riserva per il glucosio o le altre materie zuccherine semplici che il glucoside terrebbe legate in una combinazione poco diffusibile. È stato pure supposto che sia la sostanza aromatica combinata allo zucchero che funzioni da materiale di riserva. Infatti è noto che i funghi possono elaborare un gran numero di composti aromatici sebbene questi siano mediocri alimenti. Altrettanto potrebbe avvenire per le piante superiori, giacchè Theorin (1) trovò che la salicina viene utilizzata dalle piante che la contengono, durante la germinazione e Weevers (2) osservò che nella corteccia dei salici, la salicina aumenta di giorno e diminuisce durante la notte. Analoghi resultati s'ebbe pure W. Russell sperimentando sopra diverse specie di piante (3). Per quanto riguarda i glucosidi cianogenetici, è assai probabile che siano da considerarsi quali materiali di riserva per l'acido cianidrico, la cui importanza per le sintesi vegetali, è stata messa in rilievo in questi ultimi anni (4).

(1) Czapek, Biochemie der Pflanzen. vol. 2, pag. 550 — Just's Bot. Jahresbericht 1884, vol. 1, pag. 87; 1886, vol. 1, pag. 105.

(2) Czapek. Biochemie der Pflanzen. vol. 2, pag. 550 (Jahrb. wiss. Bot. vol. 30, pag. 229 (1903).

(3) Compt. rend. vol. 139, pag. 1230 (1904).

(4) Vedi: Dott. G. Gola: L'acido cianidrico e i glucosidi cianogenetici nel regno vegetale, Supplemento annuale all'enciclopedia di chimica vol. 23 (1907).

Le nostre esperienze sono state fatte con lo scopo di ricercare se le vedute degli autori ora brevemente citate, potevano essere confermate dalla diretta esperienza. Noi abbiamo introdotto nelle piante, in vario modo, come si dirà più avanti, diverse sostanze aromatiche che apparivano suscettibili di essere trasformate in glucosidi e poi i glucosidi stessi, per vedere in qual modo questi corpi potessero venire elaborati. Le piante prescelte furono il mais e il fagiuolo comune (Phaseolus vulgaris) che normalmente sono prive dei glucosidi da noi sperimentati; le sostanze aromatiche impiegate furono l'aldeide benzoica, la saligenina, l'idrochinone, il salicilato di metile, l'alcool benzilico e la vanillina; poi i glucosidi relativi alle tre prime cioè l'amigdalina, la salicina e l'arbutina.

I risultati dei nostri studi dimostrarono anzitutto che i glucosidi sono assai meglio tollerati dalle piante da noi esaminate che i relativi composti aromatici; il glucoside artificialmente introdotto viene in parte idrolizzato e trasformato ulteriormente in modo che non si ritrova nella pianta che una piccola parte del materiale inoculato, cioè del glucoside e dei suoi prodotti di scomposizione. Anche più rimarchevoli sono stati i risultati delle esperienze inverse cioè quelle fatte introducendo nelle piante le sostanze aromatiche; si è potuto accertare che la saligenina e l'alcool benzilico vengono trasformate parzialmente in composti, che noi non abbiamo potuto isolare, ma che sono, come alcuni glucosidi, scindibili dall'emulsina.

Benzaldeide ed amigdalina.

I nostri primi tentativi per far assorbire alle piante l'aldeide benzoica e l'amigdalina, furono fatti sul mais coltivato in soluzione acquosa. La sostanza da sperimentare veniva sciolta nella soluzione nutritiva quando la pianta aveva raggiunto un certo sviluppo. La quantità di benzaldeide era di un grammo per litro ed allo scopo di impedire possibilmente l'azione venefica, la somministravamo in forma e nella quantità corrispondente del suo composto bisolfitico. Ma anche trattato in questo modo, le piante mostravano subito di soffrire e si seccavano in capo a due o tre giorni. Con soluzioni più diluite di benzaldeide cioè all'1 : 5000, ma sperimentando sui fagiuoli, riuscimmo a mantenere in vita le piante e a portarle a fioritura e a fruttificazione.

Per l'amigdalina le cose procedettero un poco diversamente. Nella soluzione in cui erano coltivati i mais, si scioglieva la quantità di amigdalina corrispondente all'1 : 1000 di benzaldeide cioè gr. 4,30 per litro. Da principio, lo sviluppo continuava regolarmente, ma dopo alcuni giorni le foglie inferiori cominciavano ad ingiallire fino che a poco a poco le piante si seccavano. L'odore di benzaldeide che si sviluppava dalle soluzioni in cui erano immerse le radici, dimostrava che l'amigdalina si era andata decomponendo e che a ciò era probabilmente da attribuirsi il risultato ottenuto. E poichè in alcune muffe diffusissime come l'aspergillus niger e il penicillum glaucum è stata accertata la presenza di emulsina, si rendeva necessario ripetere l'esperienza mantenendo le radici in ambiente sterilizzato.

Per tali colture [1] ci siamo serviti di speciali recipienti fatti costruire espressamente dalla soffieria Monti di Milano. Sono comuni palloni della capacità di un litro muniti di una tubulatura laterale come nei palloni Pasteur-Hansen. Il collo, della lunghezza di cm. 13 e del diametro di 3, porta a 3 centimetri dalla base una strozzatura sulla quale viene posto un tampone di cotone; un altro tampone si pone all'estremità superiore del collo. Il pallone per mezzo della tubulatura laterale munita di un tubo di gomma, da potersi chiudere con tappo, viene riempito colla soluzione nutritiva fino a bagnare il tampone inferiore e si sterilizza il tutto in autoclave; oppure non si riempie completamente colla soluzione il pallone, si fa bollire per alcuni minuti tenendo da principio aperta la tubulatura laterale poi chiudendola per sterilizzare i tamponi e dopo raffreddamento, per mezzo di un altro pallone preparato nello stesso modo e congiungendolo al primo per le tubulature, si fa passare tanta soluzione fino a riempirlo, prendendo tutte le precauzioni perchè l'operazione si compia asetticamente. Per la sterilizzazione dei semi, si tennero immersi per un quarto d'ora in una soluzione all'1 % di sublimato, contenente 1 % di acido cloridrico; poi si lavarono ripetutamente con acqua distillata sterilizzata. I semi sterilizzati, venivano posti asetticamente sul tampone inferiore del pallone; un seme per ogni pallone. Iniziata la germinazione, la radichetta perforava con facilità il tampone

[1] La disposizione di apparecchio di cui ci siamo serviti ci è stata suggerita dal prof. Vittorio Peglion, a cui esprimiamo qui la nostra gratitudine.

inferiore ed andava a pescare nella soluzione sterilizzata mentre la piumetta o perforava il tampone superiore o si apriva la via tra il cotone e la parete del collo. Le piante si svilupparono normalmente. Quando il liquido del pallone era ridotto alla metà circa, si riportava a volume nel modo descritto con acqua sterilizzata; arrivata la pianta ad un certo sviluppo, si aggiungeva al liquido nutritivo la quantità voluta di amigdalina sempre in soluzione sterilizzata.

Da principio fu trattat› in tal modo una sola pianta. In realtà, dopo l'aggiunta dell'amigdalina, lo sviluppo continua assai limitato; il deperimento però è molto più lento che nel caso dell'impiego di soluzioni non sterilizzate. Dopo quindici giorni dal trattamento, quando la pianta, sebbene sofferente, era ancora in vita, fu ridotta, dopo che le radici erano state lavate accuratamente, a poltiglia finissima e distillata in corrente di vapore. Il distillato fu saggiato per la benzaldeide e per l'acido prussico, ma entrambe le reazioni furono negative. Il residuo della distillazione fu trattato, dopo raffreddamento, con un poco di emulsina, lasciato in riposo per 24 ore e di nuovo distillato col vapore. Il distillato diede ora la reazione della benzaldeide con acetato di fenilidrazina e dell'acido prussico colla soluzione ferroso-ferrica e acido cloridrico.

L'esperienza venne poi ripetuta su altre quattro piante coltiva e nello stesso modo. Dopo venti giorni dal trattamento con amigdalina, quando cominciavano ad appassire, le quattro piante, che pesavano complessivamente gr. 135, vennero triturate e distillate col vapore. Neppure in questa seconda esperienza, si poterono rilevare nel distillato traccie apprezzabili di aldeide benzoica e di acido prussico. Il distillato, dopo trattamento con emulsina, dava anche questa volta, distintamente, la reazione della benzaldeide; l'acido cianidrico venne titolato e la sua quantità ammontava a gr. 0,0108 corrispondenti a gr. 0,18 di amigdalina.

Da queste prove risulta dunque che l'amigdalina può venire assorbita dal mais senza produrre effetti molto dannosi.

Queste esperienze non erano naturalmente sufficienti per conoscere il contegno dell'amigdalina nelle piante ed era però necessario ricorrere a coltivazioni più estese per avere un materiale

maggiore; ma il metodo asettico suesposto è troppo complicato per servire a coltivazioni in grande.

Sebbene le esperienze fatte in soluzione acquosa ci avessero dato risultati non soddisfacenti, abbiamo voluto tentare le colture in vaso con sabbia quarzosa pura sperando che almeno parte dell'amigdalina potesse essere assorbita prima della scomposizione e che le piante, coltivate in mezzo solido, si mostrassero più resistenti.

Si operò sopra 32 piante di fagiuoli che venivano inaffiate giornalmente, dopo aver raggiunto un certo sviluppo, con una soluzione di amigdalina al 2 $^0/_{00}$. Fin dalla semina, veniva somministrata alle piante, ogni settimana, la soluzione nutritiva completa. Il trattamento con amigdalina si fece dal 14 maggio al 4 luglio cioè fino a fruttificazione inoltrata. A quest'epoca le piante del peso complessivo di gr. 1433 (peso medio per pianta gr. 44,7) vennero estratte dalla sabbia e triturate. La poltiglia fu sottoposta alla distillazione in corrente di vapore e nel distillato non fu trovata la minima traccia di aldeide benzoica e di acido prussico. Il residuo, come precedentemente, fu trattato poi con emulsina; ma il distillato non diede nè la reazione della benzaldeide nè quella dell'acido prussico. Lo stesso risultato negativo si ebbe con esperienze condotte nelle stesse condizioni sul mais.

Di questa contradizione coi risultati precedenti ottenuti in ambiente sterilizzato, abbiamo trovato subito la ragione esaminando la sabbia dove erano state fatte le colture. Essa infatti non conteneva nè l'amigdalina nè i suoi prodotti di scissione. Deve ritenersi quindi che l'amigdalina, nel mezzo poroso in cui viene posta, si distrugga con grande rapidità per azioni microbiche prima che le piante abbiano il tempo di assorbirla.

Le esperienze colla benzaldeide, le abbiamo fatte parallelamente a quelle coll'amigdalina. Dalle piante coltivate in soluzione acquosa sterilizzata o no, non si ottenne mai, nè direttamente, nè dopo aggiunta di enzima, la reazione dell'aldeide. E risultati pressochè analoghi fornì un'esperienza più in grande, in vaso, inaffiando le piante di fagiuoli, giornalmente con soluzione di bisolfito al $^1/_2$ $^0/_{00}$ corrispondente a 0,25 $^0/_{00}$ circa di benzaldeide.

L'esperienza si protrasse dal 14 maggio al 24 giugno giorno in cui le piante, in numero di ventuna, vennero prese in esame. Il peso complessivo era di gr. 475 (peso medio per pianta gr. 12,6). Nean-

che qui si ottenne nè per distillazione diretta, nè dopo trattamento con emulsina, alcuna traccia di benzaldeide. Soltanto rendendo fortemente alcalina la poltiglia residua con carbonato sodico e distillando al vapore, dal distillato, trattato con acetato di fenilidrazina precipitò una tenuissima quantità di idrazone, il che prova che soltanto una traccia di composto bisolfitico era stata assorbita ed era rimasta inalterata nelle piante.

Lo scopo di studiare il contegno della benzaldeide e dell'amigdalina nel mais e nei fagiuoli, colle esperienze fin qui descritte non era dunque stato raggiunto. Abbiamo voluto però tentare le inoculazioni dirette. A questo fine ci servì il mais coltivato in piena terra. Nel fusto della pianta ben sviluppata, si praticava una cavità a forma di parallelepipedo rettangolo profondo un paio di millimetri, lungo circa 6 centimetri e largo da 10 a 12 mm. Nella cavità veniva posta la sostanza da sperimentare e si richiudeva l'apertura colla corteccia che era stata in parte staccata; si legava strettamente il fusto in corrispondenza alla lesione e si chiudevano le commessure con paraffina. L'esperienza fu fatta da principio sopra tre piante inoculando in ognuna da 2 a 4 decigrammi di benzalbisolfito. Le tre piante mostrarono poco dopo di soffrire e in pochi giorni i tessuti vicini alle parti inoculate si disgregarono e le piante perirono piegandosi sopra sè stesse nel punto ove era praticata la inoculazione, ma alle volte anche superiormente.

Contemporaneamente a queste prove, in tre altre piante fu inoculata l'amigdalina in quantità di circa mezzo grammo per ognuna. Coll'amigdalina, assai più di quanto era avvenuto per le colture in soluzione acquosa sterilizzata, i soggetti si mostrarono resistenti. Le piante, infatti, continuarono a vivere e svilupparsi. In pochi giorni la sostanza inoculata era tutta assorbita e allora ne veniva inoculata una nuova quantità. Si fecero, infatti, per ogni pianta, 6 inoculazioni nei giorni 6, 17, 24, 31 agosto, 8 e 18 settembre. Le piante furono raccolte il 9 ottobre allo stato di quasi completa maturità. Il loro peso complessivo, senza le panocchie che furono trascurate nelle manipolazioni, era di gr. 950. Le piante furono triturate e distillate in corrente di vapore. Il distillato dava la reazione della benzaldeide e conteneva gr. 0,0049 di acido prussico. Una piccola porzione del residuo fu trattata con emulsina e dopo 24 ore nuovamente distillato. Il distillato conteneva i prodotti di

scissione dell'amigdalina quindi le piante dovevano contenere l'amigdalina inalterata oppure l'amigdonitrilglucoside di Fischer. Per decidere la questione abbiamo tentato di identificare la natura del glucoside procedendo nel seguente modo: la poltiglia distillata, dopo neutralizzazione con carbonato sodico, fu lasciata digerire per una giornata con un volume e mezzo di alcool quindi filtrata, spremuta, il liquido decolorato con nero animale a 50° e concentrato nel vuoto fino a consistenza sciroppposa. Il residuo fu trattato con acetone in cui l'amigdonitrilglucoside è solubile mentre è insolubile l'amigdalina. L'estratto acetonico, sciolto in acqua e trattato con emulsina, non fornì per distillazione, nè benzaldeide, nè acido prussico. Si può dunque ritenere che il glucoside del nitrile mandelico non era presente. La parte non disciolta dall'acetone, costituita per la maggior parte di materie zuccherine, dopo un soggiorno prolungato nel vuoto aveva l'aspetto di una massa amorfa, bruna, in cui erano disseminati numerosi cristalli. I tentativi per ottenere l'amigdalina mediante l'estrazione con l'alcool andarono falliti per la piccola quantità di glucoside contenuto nell'estratto; questo perciò fu sciolto in acqua trattato con emulsina e distillato in corrente di vapore. Il liquido ottenuto diede la reazione della benzaldeide e fornì gr. 0,0243 di acido prussico corrispondenti a $^1/_2$ grammo scarso di amigdalina.

Le inoculazioni con benzalbisolfito e amigdalina furono ripetute rispettivamente su altre quattro piante per ogni sostanza ed i risultati ottenuti in questa seconda prova, confermarono pienamente quelli della prima. Tutte quattro le piante inoculate colla benzaldeide morirono entro tre giorni. Le inoculazioni coll'amigdalina si cominciarono il 22 settembre e si ripeterono il 29 settembre, il 3, il 9 e il 15 ottobre. Il distillato col vapore acqueo, ottenuto direttamente, conteneva gr. 0,0108 di acido prussico e gr. 0,0612 di benzaldeide; quest'ultima non corrisponde stechiometricamente alla quantità di acido prussico, ma è bensì superiore di circa un terzo. La poltiglia residua dalla distillazione, trattata con emulsina, fornì gr. 0,0594 di acido prussico e gr. 0,2224 di benzaldeide, che sono nel rapporto voluto dalla composizione dell'amigdalina. La quantità di amigdalina corrispondente alla benzaldeide trovata per distillazione diretta e dopo trattamento con emul-

sina, supera di poco 1 grammo; essa è dunque assai inferiore a quella somministrata.

I risultati di queste esperienze, si possono riassumere nel seguente modo:

1° La benzaldeide è molto più velenosa per le piante sperimentate che l'amigdalina.

2° L'amigdalina somministrata al mais per inoculazione, viene nell'interno di esso in parte scomposta, ma la quantità dei prodotti di decomposizione che si trovano liberi è tenuissima. (Così si spiega che nelle poche piante coltivate in soluzione sterilizzata, non se ne potè constatare la presenza).

3° La quantità totale delle sostanze, che si ritrovarono nel mais a coltivazione compiuta, è di gran lunga inferiore a quella inoculata.

Saligenina (alcool salicilico) e salicina.

Viste le difficoltà che si incontrano volendo introdurre i glucosidi nelle piante per la via delle radici, giacchè in questo caso, come s'è detto, è necessario operare in ambiente sterilizzato, abbiamo pensato di ricorrere subito, per comparare l'azione della salicina e del relativo composto aromatico, la saligenina, alla inoculazione diretta delle due sostanze.

Le esperienze di inoculazione colla salicina e la saligenina, diedero risultati non dissimili da quelli ottenuti coll'amigdalina e la benzaldeide. Le piante di mais infatti non sopravvivevano alle inoculazioni con saligenina, in dosi di 0,2 — 0,4 gr. per ogni pianta, mentre apparivano assai più resistenti a quelle col corrispondente glucoside tanto che la somministrazione di quest'ultimo potè venir rinnovata man mano che le piante lo assorbivano.

In una prima prova si sperimentò con quattro piante di mais inoculando in ciascuna, per ogni volta, mezzo grammo di salicina nei giorni 6, 17, 24, 31 agosto, 8 e 18 settembre. Le piante furono raccolte il 9 ottobre e, senza le pannocchie, pesavano complessivamente gr. 1400. Esse vennero triturate e la poltiglia si estrasse ripetutamente con etere. L'estratto etereo fu trattato con acqua bollente e la soluzione ottenuta, filtrata dalla parte insolubile, venne resa alcalina con carbonato sodico e nuovamente estratta con etere. Per evaporazione del solvente, rimase un residuo cristallino, circa

un grammo, che, purificato dal benzolo, fondeva a 85°-86°. Esso aveva tutti i caratteri della saligenina e dava sopratutto la reazione caratteristica rossa con l'acido solforico e poi l'azzurra col cloruro ferrico. Il composto era quindi costituito da saligenina il cui punto di fusione, dato dagli Autori è 86° [1]. Il liquido acquoso, da cui venne estratta la saligenina, fu acidificato con acido solforico ed estratto nuovamente con etere. Si ottenne un residuo, che nel vuoto cristallizzò ed era costituito per la massima parte dagli acidi delle piante. Esso dava con cloruro ferrico una colorazione rosso violetta, che ricorda quella dell'acido salicilico.

Per vedere se le piante, oltre alla saligenina contenessero anche il glucoside inalterato, alla poltiglia residua dalla prima estrazione e completamente esaurita dalla saligenina, fu aggiunto, dopo evaporazione dell'etere nel vuoto, un poco di emulsina. Dopo 24 ore di riposo, operando come precedentemente, si estrasse dalla massa, nuovamente, un altro poco di saligenina; circa un decigrammo. Questo dimostra che il glucoside inalterato era ancora presente sebbene in piccola quantitá.

L'esperienza fu, per maggior sicurezza, ripetuta sopra altre quattro piante rispettivamente per ogni sostanza. Quelle trattate colla saligenina, morirono anche questa volta in pochi giorni; per la salicina invece, le inoculazioni poterono essere ripetute senza alcun inconveniente. Si cominciarono il 22 settembre e si ripeterono il 29 settembre, il 3, il 9 e il 15 ottobre sempre nella quantità di di gr. 0,5 per volta e per pianta. I risultati furono uguali ai precedenti. Si ottenne infatti dall'estrazione diretta circa un grammo di saligenina e dall'estrazione dopo l'idrolisi del glucoside rimasto inalterato, un decigrammo scarso. Si ebbe ancora, ma colla stessa incertezza, la reazione dell'acido salicilico.

Per studiare le trasformazioni della saligenina, si poteva, come speriamo di poterlo fare in seguito, ricorrere ad una inoculazione a piccole dosi in modo di mantenere in vita le piante su cui si opera; ma noi abbiamo seguito invece fin qui il metodo delle colture in vaso. Le esperienze relative riuscirono pienamente; la saligenina non è tanto tossica come la benzaldeide così che abbiamo potuto inaffiare giornalmente delle piante di fagiuoli con soluzione al $^1/_2$ $^0/_{00}$ senza che avessero troppo a deperire.

[1] Beilstein, III edizione, vol. 2, pag. 1108.

La prima esperienza fu fatta su 33 piante; l'inaffiamento durò dal 14 maggio al 26 giugno. Il peso complessivo delle 33 piante era, al momento della raccolta gr. 994 (peso medio per pianta gr. 30,1). Le piante, lavate accuratamente, vennero triturate, la poltiglia resa debolmente alcalina con carbonato sodico ed estratta ripetutamente con etere. Dall'estratto etereo si ottenne circa $^1/_2$ grammo di saligenina.

Questa esperienza dimostra che i fagiuoli possono assorbire lentamente dal suolo la saligenina, adattandovisi in modo da poterla sopportare non solo, ma giungere a fioritura ed a fruttificazione. In questa esperienza essi ne contenevano circa il $^1/_2$ $^0/_{00}$. Restava ora a vedersi se nelle piante si ritrovava soltanto la saligenina libera oppure se l'avevano in parte trasformata in un composto analogo ai glucosidi. A questo scopo, la poltiglia residua, completamente liberata dalla saligenina, dopo evaporazione dell'etere, fu trattata con emulsina. Passate 24 ore, la massa fornì un estratto che dava nuovamente la reazione della saligenina col cloruro ferrico. Le piante contenevano adunque, oltre alla saligenina libera, della saligenina legata in una combinazione scindibile dall'emulsina. La sua quantità era però troppo esigua per poter avere qualche cosa di più delle semplici reazioni qualitative; perciò l'esperienza fu ripetuta sopra un maggior numero di piante.

A tal uopo venne fatta una coltura di 90 piante di fagiuoli. Esse furono inaffiate giornalmente con soluzione al $^1/_2$ $^0/_{00}$ di saligenina dall'11 agosto al 9 ottobre, giorno in cui vennero sottoposte alla ricerca. Il peso complessivo era di gr. 4800 (peso medio per pianta gr. 58,8). Le piante triturate, rese debolmente alcaline ed estratte con etere, fornirono gr. 4 di saligenina. In queste nuove colture, le piante contenevano dunque circa 0,8 $^0/_{00}$ di saligenina. Dopo esaurimento completo, su una piccola porzione d lla massa venne fatta la prova coll'emulsina. Si ebbe anche questa volta col cloruro ferrico, l'indizio che nelle piante doveva essere contenuta della saligenina combinata. E però pensammo di tentare l'estrazione di questo composto scindibile dall'emulsina, che poteva essere un glucoside. A tal fine la poltiglia venne spremuta, l'estratto acquoso ottenuto, concentrato nel vuoto e defecato lasciandolo per 24 ore in riposo con litargirio. Si filtrò, nel filtrato si eliminò il piombo con idrogeno solforato e poichè il solfuro rimaneva disciolto

allo stato colloidale, lo abbiamo fatto coagulare aggiungendo un ugual volume di alcool. Nel filtrato, concentrato a piccolo volume, doveva esser contenuto il glucoside cercato; ma la separazione di questo ci apparve quasi impossibile data la piccola quantità di esso in paragone delle altre sostanze che si trovavano in soluzione. Perciò abbiamo pensato di limitarci, come prima, alla prova indiretta e nel liquido concentrato, dopo esserci assicurati che non era contenuta alcuna traccia di saligenina libera, abbiamo aggiunta l'emulsina. Estraendo il liquido con etere, dopo riposo si ottennero gr. 0,10 di sostanza cristallina, che dava le reazioni della saligenina, e che, cristallizzata dal benzolo, fondeva a 85°-86°.

Riassumendo dunque le esperienze colla saligenina e la salicina apparisce:

1°. La saligenina è per le piante sperimentate più velenosa della salicina.

2°. Inoculata nel mais, la salicina viene nell'interno di esso in gran parte idrolizzata, ma la quantità totale di saligenina che si ritrova tanto libera che combinata è molto inferiore a quella inoculata allo stato di glucoside.

3° Facendo assorbire la saligenina allo stato libero dai fagiuoli, essi ne trasformano una piccola parte in una sostanza, forse di natura glucosidica, scindibile dall'emulsina. E poichè ciò è perfettamente l'opposto di quanto avviene nel mais inoculato col glucoside, sembrerebbe che nelle piante fra questo ed i suoi prodotti di scomposizione, venisse a stabilirsi una specie di equilibrio chimico.

Idrochinone ed arbutina.

Le esperienze di inoculazione diretta coll'idrochinone, diedero risultati simili a quelle fatte colla benzaldeide e la saligenina. L'idrochinone si dimostrò infatti velenoso per il mais e le piante perirono con gli stessi fenomeni. L'arbutina invece, come l'amigdalina e la salicina, non le danneggiarono molto, tanto che le inoculazioni poterono venir ripetute via via che il glucoside era assorbito.

Le prime esperienze coll'arbutina si fecero sopra quattro piante nelle quali venne introdotta la sostanza a mezzo grammo per volta e per pianta nei giorni 6, 17, 24, 31 agosto, 8 e 18 settembre. Furono prese in esame il 9 ottobre; il peso complessivo era di gr. 1000. Dalle piante ridotte in poltiglia ed estratte direttamente con etere,

si ottenne circa un grammo di idrochinone. Il metodo fu quello già descritto per le piante trattate con la salicina, cioè si riprese con acqua calda l'estratto etereo, si filtrò, si rese il liquido alcalino e si estrasse con etere. L'estratto cristallino venne poi purificato sciogliendolo in molto benzolo a caldo e decolorando con nero animale. Nel fltrato si separarono cristalli aghiformi, incolori, fondenti a 169°. Tale è il punto di fusione dato dagli autori per l'idrochinone ([1]).

Dalla poltiglia esaurita dall'idrochinone libero, dopo trattamento, come il solito, con emulsina, si estrasse nuovamente una sostanza cristallina avente i caratteri dell'idrochinone, ma in quantità tanto piccola che non si potè purificarla in modo da determinarne il punto di fusione.

Anche in questo caso le esperienze furono ripetute tanto per l'idrochinone che per l'arbutina. Le piante inoculate con idrochinone perirono in breve; da quelle trattate con arbutina, si ottenne presso a poco la stessa quantità di idrochinone libero ed una traccia di idrochinone proveniente dall'idrolisi coll'emulsina.

Salicilato di metile.

Si operò, con questa sostanza, sopra 25 piante di mais coltivate in vaso. Vennero inaffiate ogni giorno, dall'11 al 10 luglio con soluzioni al 0,25 $^0/_{00}$ di salicilato di metile. Concentrazioni superiori non erano sopportate. Il peso complessivo delle piante, alla fine del trattamento, era di gr. 1177. Esse vennero triturate ed estratte varie volte con etere. Si osservò che i primi estratti eterei davano con cloruro ferrico assai debolmente la reazione dell'acido salicilico e che la reazione si faceva più marcata negli estratti successivi. Questi ultimi inoltre, contrariamente ai primi, odoravano nettamente di etere salicilico. Probabilmente il salicilato di metile era contenuto in parte nelle piante in una combinazione labile che si andava lentamente scomponendo.

Gli estratti eterei riuniti, vennero alcalinizzati con carbonato sodico e distillati in corrente di vapore. Dal distillato, estratto con etere, si ebbe una piccolissima quantità di un olio che dava la reazione dell'acido salicilico e aveva odore di salicilato di metile.

([1]) Beilstein, 3a edizione, vol. 2, pag. 938.

Il residuo della distillazione fu estratto con etere, acidificato con acido solforico, filtrato ed estratto nuovamente. L'estratto dava le reazioni dell'acido salicilico con cloruro ferrico e con acqua di bromo; messo nel vuoto, si ottenne una massa cristallina nella quale si scorgevano numerosi i cristalli aghiformi di acido salicilico.

La poltiglia primitiva fu acidificata con acido solforico diluito, bollita per qualche tempo a ricadere e distillata con vapore. Il distillato fornì un estratto etereo che dava la colorazione rosso-violetta con cloruro ferrico e che odorava nettamente di salicilato di metile.

Alcool benzilico.

Dopo le esperienze fatte coll'alcool salicilico (saligenina) era da aspettarsi che anche altri alcooli aromatici potessero avere nelle piante un analogo contegno; cioè era da vedersi se anche in altri casi l'alcool assorbito non si trovasse tutto allo stato libero, ma in una combinazione scindibile dall'emulsina. Le esperienze fatte coll'alcool benzoico confermarono tale supposizione. Questo fatto è interessante anche perchè dimostra che nelle vicende chimiche dei vegetali, sostanze affini hanno analogo comportamento.

L'esperienza fu istituita sopra 24 piante di fagiuoli coltivate in vaso ed inaffiate non tutti i giorni dal 5 settembre al 18 novembre con soluzione al 0,5 $^0/_{00}$ di alcool benzilico. Il loro peso alla fine del trattamento, era di gr. 635 (peso medio per pianta gr. 26,4).

Le piante triturate furono estratte direttamente con etere e l'estratto etereo distillato col vapore. Il distillato, reso alcalino con carbonato sodico, fu a sua volta estratto anche esso con etere. Si ottenne un residuo oleoso. Per identificarlo, l'abbiamo ossidato con acido cromico. A tal fine abbiamo fatto prima una prova sopra un grammo di alcool benzilico puro facendolo bollire per qualche tempo con un eccesso di miscela di Beckmann.

Il prodotto dell'ossidazione, estratto con etere, fornì circa un grammo di acido benzoico. Dall'ossidazione dell'estratto delle piante esaminate, eseguita nello stesso modo, abbiamo ottenuto gr. 0,35 di acido benzoico. Ciò prova che il residuo oleoso era alcool benzilico nella quantità presso a poco uguale a quella dell'acido benzoico trovato.

Dalla poltiglia residua dall'estrazione si ottenne, dopo tratta-

mento coll'emulsina, un nuovo estratto oleoso, che, ossidato con acido cromico, fornì cinque centigrammi di acido benzoico. Anche in questo caso dobbiamo supporre quindi che l'alcool benzilico abbia formato nell'interno della pianta un composto che, come alcuni glucosidi, è scindibile dall'emulsina.

Vanillina.

Per ultimo abbiamo voluto vedere se anche la vanillina, che si trova in alcune piante allo stato di glucoside, avesse un contegno analogo alla saligenina ed all'alcool benzilico nei fagiuoli.

Ci siamo serviti di 24 piante di fagiuoli coltivate in vaso. Si inaffiarono dal 5 settembre al 18 novembre ogni due giorni con soluzione al 0,5 $^0/_{00}$ di vanillina. Il loro peso quando vennero prese in esame, era di gr. 487 (peso medio per pianta gr. 20,3). Col solito metodo, si cercò di estrarre la vanillina libera eventualmente assorbita, ma non si ebbe che una traccia di sostanza cristallina che dava, non ben nettamente però, la colorazione rossa della vanillina con floroglucina ed acido cloridrico concentrato.

Il residuo dell'estrazione, trattato con emulsina, fornì esso pure un estratto cristallino in piccolissima quantità, ma che dava in modo invece assai più evidente la reazione della vanillina.

CONCLUSIONI.

I risultati delle nostre esperienze dimostrano anzitutto, come s'è già detto a proposito dei singoli casi esaminati, che i tre glucosidi, amigdalina, salicina ed arbutina, vengono tollerati dal mais e dai fagiuoli assai meglio delle sostanze aromatiche in essi contenute. Coll'inoculazione nel mais, le prove riuscirono quanto mai evidenti, perchè le piante in cui si introdussero l'aldeide benzoica, la saligenina e l'idrochinone, morirono entro tre giorni, mentre coi relativi glucosidi le culture poterono arrivare a completa maturazione. Noi abbiamo così durante un periodo di due mesi introdotto per ogni pianta fino a 3 grammi dei glucosidi suindicati.

Questo metodo dell'inoculazione apparisce come il migliore per studiare il contegno nelle piante di quelle sostanze che non sono molto velenose. Per quelle che lo sono, noi crediamo che si potrà pure seguire questa via cercando da principio, con piccole

dosi, di abituare la pianta, a poco a poco, alla sostanza introdotta. Questo ci proponiamo di fare in seguito.

Noi fin'ora, come s'è visto nei singoli casi descritti, abbiamo invece preferito la coltura in vasi, in cui la pianta s'abitua a poco a poco a tollerare la sostanza velenosa assorbita, inaffiandola con soluzioni di opportuna concentrazione. Ad eccezione della benzaldeide, forse perchè si altera troppo facilmente nel terreno, tutte le altre sostanze esaminate poterono, per questa via, essere introdotte nel mais o nei fagiuoli.

I tre glucosidi inoculati nel mais, vengono in parte scissi per idrolisi e, a quanto sembra, utilizzati dalla pianta. In ogni modo non si è potuto mai estrarre da questa più di un quarto della sostanza introdotta ed anzi nel caso dell'amigdalina, la quantità dei prodotti ritrovati, non superava che di poco il decimo della sostanza adoperata. La salicina e l'arbutina si sono ritrovate nel mais in quantità più piccola di quella dei loro prodotti di idrolisi cioè delle relative sostanze aromatiche. Questo risultato starebbe in buon accordo con le prove inverse, perchè facendo assorbire lentamente dai fagiuoli le sostanze aromatiche meglio tollerate, cioè gli alcooli salicilico e benzoico, questi si ritrovarono per la parte maggiore allo stato libero, ma in parte in una forma di combinazione che, come alcuni glucosidi, è scindibile dall'emulsina.

Ora se realmente questa forma di composto è di natura glucosidica, ciò che le esperienze che abbiamo in animo di eseguire quest'anno su più larga scala potranno confermare, apparirebbe che nelle piante, o almeno in quelle che contengono normalmente il glucoside, fra questo ed i suoi prodotti dell'idrolisi venisse a stabilirsi una specie di equilibrio chimico. Questo risultato starebbe in accordo coi fatti ben accertati relativi alle materie zuccherine complesse e le materie grasse, per cui gli enzimi vengono a determinare un equilibrio chimico fra questi composti ed i loro prodotti di scissione idrolitica.

Riguardo al significato biologico dei glucosidi, tenendo conto di quanto hanno osservato gli autori citati in principio di questa Memoria e dei fatti ora riassunti, apparisce probabile che questi corpi possano essere considerati come materiale di riserva per quelle sostanze che per sè stesse, ove venissero ad accumularsi allo stato libero, sarebbero velenose o almeno male tollerate dalle piante.

Bologna, gennaio 1908.

Sopra i potenziali di scarica degli ioni contenuti nelle soluzioni di alcoolati alcalini.

Nota di G. CARRARA e A. BRINGHENTI.

(Giunta il 25 febbraio 1908).

Diversi anni or sono uno di noi ha dimostrato che in solventi diversi dall'acqua gli elettroliti potevano dissociarsi elettroliticamente, non solo, ma fornire talvolta soluzioni più conduttrici delle corrispondenti soluzioni acquose (¹). Dallo studio della conducibilità elettrica di ammoniaca, ammoni organici e metilati di sodio e di potassio in alcool metilico aveva potuto concludere sopra la esistenza in soluzione metilica di un ione ossimetile ($\bar{CH_3O}$) analogo all'ossidrilione (OH) esistente nell'acqua e nelle soluzioni di idrati metallici, e inoltre ne aveva mi urata la mobilità (²).

Proseguendo questi studi potè dimostrare più tardi che un simile ione esisteva anche nel solvente puro e misurarne la concentrazione ionica (³) con metodi diversi (⁴) i quali portarono tutti alla conclusione che questa concentrazione ionica si avvicinava all'ordine di grandezza di quella dell'acqua, trovata da Kohlrausch.

Da ciò risultava il fatto generale, per la prima volta dimostrato, che la dissociazione elettrolitica del solvente non era un caso limitato all'acqua, ma era un fenomeno generale dei solventi. Cosicchè tutti i fenomeni fondati sopra questa dissociazione, idrolisi, ecc. potevano esistere anche in solventi non acquosi nelle corrispondenti forme, alcoolisi, ecc. Era però di notevole interesse vedere se negli alcooli potesse esistervi qualche altro anione oltre l'ossialchile o qualche catione diverso dall'idrogeno. È noto che Glaser appunto con la misura dei potenziali di scarica (⁵) ha trovato nelle soluzioni acquose oltre all'anione ($\bar{OH}$) anche l'ossigenoione ($\bar{\bar{O}}$) e che Frenzel (⁶) nell'ammoniaca liquida ha potuto dimostrare la esistenza degli anioni ($\bar{NH_2}$) ($\bar{\bar{NH}}$) e ($\bar{\bar{\bar{N}}}$), ecc. Trattan-

(¹) G. Carrara, Gazz chim. ital., XXVI, I, 184, 1896..
(²) G. Carrara, Gazz. chim. ital., XXVI, I, 184, 1896.
(³) G. Carrara, Gazz chim. ital., XXVII, I, 438, 1897.
(⁴) G. Carrara e D'Agostini, Atti del R. Istituto Veneto, febbraio 1908.
(⁵) Zeits. f. Elektrochem. T. IV, 355, 428, T. V, 153-177.
(⁶) Zeits. f. Elektrochem. T, VI, 40.

dosi di solventi organici, la possibilità dell'esistenza di diverse forme di ionizzazione era tutt'altro che destituita di serio fondamento. Basterà ricordare che persino degli idrocarburi, degli ioduri alchilici, dell'etere, ecc. in adatto solvente (SO_2) hanno potuto ionizzarsi [1].

Per il caso degli alcool è facile immaginare come la loro scissione ionica possa anche avvenire.

Se prendiamo ad esempio l'alcool metilico si potrebbe avere:

$$CH_3OH \rightleftarrows \overset{-}{CH_3O} + \overset{+}{H}\ ;\ CH_3OH \rightleftarrows (\overset{+}{CH_3} + \overset{+}{H}) + \overset{--}{O}\ ;$$

$$CH_3OH \rightleftarrows \overset{+}{CH_3} + \overset{-}{OH}$$

o ancora

$$CH_2OH \rightleftarrows CH_2\overset{+}{O}H + \overset{-}{H}$$

Per concludere sopra di ciò, seguendo perciò quanto è stato fatto per le soluzioni acquose, bisognava determinare il potenziale di scarica degli ioni esistenti nella soluzione dei corrispondenti alcoolati. Con questo scopo abbiamo eseguito questo studio sopra alcool metilico, etilico e propilico contenenti i rispettivi alcoolati sodici.

Come è noto la determinazione dei potenziali di scarica degli ioni si fa misurando la differenza di potenziale all'anodo e al catodo di una cella elettrolitica attraverso la quale si fa successivamente passare una corrente di intensità progressivamente crescente. In altri termini si determinano le variazioni della f. e. di polarizzazione anodica o catodica mentre varia l'intensità della corrente polarizzante. Le curve costruite con questi valori presentano delle brusche variazioni che corrispondono ai potenziali di scarica degli ioni.

L'apparecchio era costituito da un ponte di Weatstone agli estremi del quale veniva portata la intera f. e. di un accumulatore la quale veniva misurata riferendola ad una Weston campione. Nel circuito derivato, che si chiudeva col tasto mobile del ponte era inserito un galvanometro. Il galvanometro era tipo Uppenborn a magnete mobile, il quale aveva una resistenza totale di 196 Ω divise in due rocchetti eguali. La cella elettrolitica era costituita

(1) Walden, Zeits. f. physik. Chem., 43°, 384, 1906.

ad un tubo ad u ad una branca del quale era saldato un sifoncino che serviva a stabilire il contatto con l'elettrodo normale. Per impedire la diffusione il sifone era chiuso con carta bibula umettata con la stessa soluzione di metilato che si studiava.

Il sifone pescava in un bicchierino contenente della soluzione di cloruro potassico concentrato; nello stesso bicchiere pescava l'estremità del sifoncino dell'elettrodo decinormale a calomelano.

La f. e. che si stabiliva fra l'elettrodo decinormale e l'elettrodo della cella elettrolitica che si voleva studiare veniva poi misurata per mezzo il solito dispositivo a compensazione usando l'elettrometro capillare come strumento a zero.

Gli elettrodi di platino impiegati erano una lamina ricoperta di nero di platino della superficie di cent. quad. 7,35 e una punta di filo della lunghezza di 3 mill. circa e 1 mill. di sezione; era quest'ultimo che solitamente si accoppiava all'elettrodo per la misura.

L'operazione procedeva facendo successivamente variare la intensità della corrente polarizzante e misurando per ogni deviazione del galvanometro le corrispondenti differenze di potenziale all'anodo o al catodo.

Gli elettrodi venivano ogni volta lavati con acido nitrico con acqua, con alcool e scaldati.

Gli alcooli venivano disidratati e rettificati con tutte le cure già descritte da uno di noi nei precedenti lavori citati. Di ognuno venivano determinate alcune costanti fisiche più importanti, punto d'ebullizione, peso specifico. Con questi si preparavano poi gli alcoolati disciogliendo il metallo a bassa temperatura e determinando volumetricamente il titolo della soluzione.

Abbiamo fatto anche alcune esperienze aggiungendo dell'acqua alle soluzioni di alcoolato metilico nel rispettivo alcool, di confronto con soluzioni di idrato sodico nell'alcool stesso privo di acqua. Lo scopo di queste ricerche era quello di stabilire quale fosse il potenziale di scarica dell'ossidrilione in detto alcool, o almeno di differenziarlo da quello dell'ossimetile.

Nelle tabelle seguenti sono riportati: I. I potenziali dell'elettrodo riferito a quello decinormale a calomelano fatto uguale a zero (colonna E). II. Le deviazioni del galvanometro in centimetri della scala (colonna Δ). III. Il quoziente differenziale $\frac{di}{de}$ dedotto dai

valori delle due precedenti colonne, il quale serve bene a mettere in evidenza il punto a cui corrisponde la scarica dell'ione.

Polarizzazione anodica.

I

CH_3ONa in alcool metilico
Concentraz. 2.8 n.

E	Δ	$\frac{di}{de}$
0.120	0.40	
		0
0.216	0.40	
		— 2.5
0.296	0.20	
		+ 2.9
0.382	0.45	
		10.6
0.462	1.30	
		12.0
0 546	2.30	
		12.5
0.634	3.40	
		16.6
0.706	4.60	
		25.0
0.802	7.00	

II

Concentraz. 2.8 n.

E	Δ	$\frac{di}{de}$
0.013	0.87	
		— 0.3
0.082	0.85	
		+ 1.8
0.165	1.00	
		0.8
0.239	1.06	
		5.8
0.315	1.44	
		10.8
0.385	2.20	
		21.4
0.455	3.70	
		39.6
0.513	6.00	
		22.2
0.585	7.60	
		40.0
0.640	9.80	

III

CH_3ONa in alcool metilico
Concentraz. 2.9 n.

E	Δ	$\frac{di}{de}$
0.199	0.60	
		0
0.277	0.60	
		3.8
0.355	0.90	
		6 3
0.434	1.40	
		13 8
0.504	2.40	
		22.2
0.576	4.00	
		20.4
0.642	5.35	
		46 3
0.696	7.85	
		28.7
0.776	10.15	

IV

Concentraz. 0.58 n.

E	Δ	$\frac{di}{de}$
0.243	0.50	
		2.8
0.318	0.70	
		3.2
0.396	0.95	
		9.7
0.468	1.65	
		11.8
0.540	2.50	
		11.6
0.613	3.35	
		25.8
0.673	4.90	
		30.4
0.729	6.60	

V

C_2H_5 ONa in alcool etilico
Concentraz. 2.1 n.

E	Δ	$\frac{di}{de}$
0.153	0.40	
		— 3.4
0.226	0.15	
		+ 2.3
0.311	0.35	
		8.5
0.387	1.00	
		13.9
0.448	1.85	
		14.0
0.523	2.90	
		18.3
0.583	4.00	
		14.9
0.657	4.95	
		16.6
0.720	6.00	
		25.0
0.760	7.00	
		22.5
0.800	7.90	

VI

Concentraz. 2.1 n.

E	Δ	$\frac{di}{de}$
0.177	0.10	
		1.2
0.260	0.20	
		1.9
0.339	0.25	
		10.1
0.403	0.90	
		12.3
0.462	1.65	
		25.0
0.510	2.85	
		4.0
0.574	3.10	
		21.8
0.613	3.95	
		6.5
0.713	4.60	
		21.10
0.770	5.80	
		24.0
0.812	6.80	

VII

C_3H_7ONa in alcool propilico
Concentraz. 1.7 n.

E	Δ	$\frac{di}{de}$
0.160	0.10	4,1
0.231	0.40	4.3
0.300	0.70	1.9
0.402	0.90	3.4
0.489	1.20	2.0
0.585	1.40	4.4
0.698	1.90	3.3
0.820	2.30	5.8
0 915	2.85	

VIII

id.

E	Δ	$\frac{di}{de}$
0.017	0.30	
		— 3.6
0.058	0.15	
		— 0.5
0 159	0.10	
		+ 0.6
0.242	0.15	
		1.4
0.310	0 25	
		0.3
0.461	0.30	
		1.4
0.523	0.40	
		1.0
0.620	0.50	
		2.0
0.720	0.70	
		3.0
0.820	1.00	
		4.2
0.940	1.50	

IX

NaOH in acqua
Concentraz. n.

E	Δ	$\frac{di}{de}$
0.344	0.05	
		0
0.430	0.05	
		0
0.516	0.05	
		6.5
0.600	0.60	
		7.3
0.682	1.20	
		16.6
0.760	2.50	
		15.5
0.863	4.10	
		19.7
0.949	5.80	
		18.3
1.080	8.20	

X

NaOH in acqua n. + 8 % CH_3OH

E	Δ	$\frac{di}{de}$
0 174	0.12	
		0.6
0.256	0.07	
		0.1
0.342	0.08	
		3.3
0.422	0.35	
		3.4
0.510	0.65	
		11 3
0 594	1.60	
		8.1
0.680	2.30	
		19.3
0.768	4.00	
		23.9
0.860	6.20	
		35.0
0.920	8.30	

XI

CH_3ONa in alcool metil. 2 3 n.
+ 50 % H_2O

E	Δ	$\frac{di}{de}$
0.188	0.35	
		— 1.0
0.284	0.25	
		— 0.6
0.360	0.20	
		+ 2.2
0.448	0.40	
		7.3
0.530	1.00	
		19.3
0.618	2.70	
		36.7
0.692	5.05	
		24.6
0.798	7.90	
		29.1
0.870	10.00	

XII

CH_3ONa in alcool metilico 2.3 n.
+ 50 % N_1O

E	Δ	$\frac{di}{de}$
1.092	2.30	
		— 14.4
1.128	1.80	
		— 1.7
1.186	1.70	
		+ 3.1
1.234	1.85	
		4.5
1.278	2.05	
		10.3
1.312	2.40	
		39.8
1.366	4.55	
		78.2
1.442	10.50	

XIII.

NaOH in alcool metilico 1.7 n.

E	Δ	$\frac{di}{de}$
0.160	0.20	
		— 0.8
0.215	0.15	
		+ 0.8
0.275	0.20	
		0
0.328	0.20	
		1.1
0.415	0.30	
		7.7
0.480	0.80	
		8.7
0.572	1.60	
		10.1
0.690	2.80	
		17.6
0.792	4.60	
		43.8
0.840	6.70	

Polarizzazione catodica.

XIV

CH_3ONa in alcool metil. 2.8 n.

E	Δ	$\frac{di}{de}$
0.954	7.10	
		2.1
1.046	7.30	
		3.8
1.098	7.50	
		1.9
1.124	7.55	
		0.5
1.218	7.60	
		28.0
1.300	9.90	
		159.6
1.326	14.05	
		58.5
1.390	17.80	

XV

C_2H_5ONa in alcool etilico 2.1 n.

E	Δ	$\frac{di}{de}$
0.906	5.1	
		— 2.7
1.016	4.8	
		— 1.1
1.106	4.70	
		+ 13.7
1.196	4.80	
		40.4
1.254	5.60	
		142:8
1.296	7.30	
		104.1
1.31	9.30	
1.334	11.80	

XVI

C_2H_5ONa in alcool etilico 2.1 n.

E	Δ	$\frac{di}{de}$
0.890	6.0	
		— 1.1
0.977	5.90	
		— 0.59
1.061	5.85	
		2.8
1.144	6.10	
		5.1
1.212	6.45	
		22.1
1.264	7.60	
		48.5
1.297	9 20	
		51.5
1.330	10.90	
		71.4
1.358	12.90	
		54.7
1.390	14.65	

XVII

C_3H_7ONa in alcool propilico 1.7 n.

E	Δ	$\frac{di}{de}$
1.193	0	
		2.0
1.264	0.15	
		4.2
1.311	0.35	
		4.2
1.358	0.55	
		11.8
1.448	1.62	
		12.3
1.560	3.00	
		15.2
1.672	4.70	
		18.2
1.765	6.40	

XVIII.

CH_3ONa in alcool metilico 2.3 n.
+ 50 % di H_2O

E	Δ	$\frac{di}{de}$
1.092	2.30	
		— 14.4
1.128	1.80	
		— 1.7
1.186	1.70	
		+ 3.1
1.234	1.85	
		4.5
1.278	2.05	
		10.3
1.312	2.40	
		39.8
1.366	4.55	
		78.2
1.442	10.50	

Con i valori riportati nelle tabelle abbiamo costruito le corrispondenti curve mettendo sull'asse delle ascisse delle lunghezze corrispondenti ad 1 cent. per ogni decimo di Volta misurato e su quello delle ordinate le lunghezze corrispondenti alle deviazioni galvanometriche lette sulla scala (Vedi le figure).

Dall'esame delle curve del potenziale anodico appare che per le soluzioni di alcoolati in alcool metilico ed etilico esiste un punto caratteristico evidente che senza dubbio deve corrispondere al potenziale di scarica di un ione esistente in soluzione ad elevata concentrazione. Questo punto sta fra 0,32 e 0,34 Volta (sempre riferito al potenziale dell'elettrodo a calomelano fatto eguale a 0) per entrambi gli alcooli.

Un altro punto molto poco evidente, sembrerebbe esistere in queste curve verso il potenziale che sta fra 0.60 e 0 65 volte. Però su quest'ultimo sono necessarie ancora altre esperienze per chiarirlo in ogni modo dovrebbe appartenere a ioni esistenti in piccolissima concentrazione. Le curve invece delle soluzioni di alcoolato propilico in alcool propilico risultano così inclinate sull'asse delle ascisse che dimostrano un andamento del tutto diverso dalle precedenti e in esse non è possibile rilevare alcun punto caratteristico che corrisponda ad un potenziale di scarica. Almeno nei limiti di intensità di corrente esaminata, il fatto può essere dovuto al piccolo potere dissociante del solvente per cui piccolissima risulta la concentrazione ionica.

All'interpretazione dei fatti osservati nei fenomeni di polarizzazione anodica in soluzioni di alcoolati in alcool puro può servire assai bene il confronto con le curve anodiche delle soluzioni di idrato sodico tanto in alcool puro, che in acqua, e in miscugli di questi solventi.

Infatti se consideriamo gli anioni possibili negli alcoolati e analogamente negli alcool questi possono essere, come abbiamo già accennato prima, prendendo per esempio tipico l'alcool metilico:

$$CH_3\bar{O} \,;\, \bar{O}H \qquad \text{ovvero} \qquad \bar{\bar{O}}$$

Ma dall'esame delle curve dell'idrato sodico in alcool metilico (XIII) e di alcoolato sodico in miscugli di alcool metilico e acqua (XI e X) troviamo che i punti caratteristici di scarica dell'anione sono rispettivamente 0,41 V. e 0,48 V.

Ora poichè è evidente che in queste soluzioni noi avremo il maggior numero di ioni (OH) consentiti dal solvente, alla concentrazione esaminata e poichè, come appare dalla curva, il potenziale di scarica dell'OH ione nelle soluzioni n. di soda è più elevato ancora, abbiamo tutte le ragioni per escludere che il valore 0,32 — 0,34 V. trovato appartenga alla scarica dell'OH ione.

Per quanto riguarda l'ossigeno ione abbiamo fatto alcune esperienze con elettrodo di ossigeno, cioè con elettrodo di Pt platinato in presenza di soluzione 2,3 n. di metilato sodico in alcool metilico; e abbiamo trovato un potenziale assoluto — 0,527 V. Ora se la scarica dell'ossigeno ione è un fenomeno reversibile e nulla lo può escludere, questo valore dovrebbe coincidere con quello osservato nelle curve ridotto a potenziale assoluto (elettrodo $^1/_{10}$ a calomelano = — 0,614 potenziale assoluto). Invece siamo da esso ben lontani; perciò si deve escludere che il valore trovato corrisponda alla scarica di questo ione.

Non resta dunque che attribuire al (CH_3O) ossimetil o ($C_2\overset{-}{H}_5$ ossietilione il potenziale di scarica trovato attorno a 0,32 V.

Non deve sorprendere che i due diversi anioni CH_3O e C_2H_5O abbiamo un potenziale di scarica così vicino che non si riesca di differenziarlo, perchè anche il calore di formazione dei corrispondenti sali sodici, studiato da De Forcrand [1], appare molto prossimo. È perciò probabile che anche la tensione di scomposizione elettrolitica dei due sali sia assai vicina.

Quanto all'altro punto della curva ancora dubbio non ci sembra improbabile che esso corrisponda alla scarica di anioni di piccolissime quantità di prodotti di ossidazione, aldeidi o acidi, formatisi in seguito alla presenza di platino platinato nel solvente all'aria, ma ripeto sopra di ciò non abbiamo ancora elementi sufficienti per giudicare.

Le curve del potenziale catodico per gli alcoolati metilico ed etilico presentano un punto caratteristico comune a 1,22 v. esso può appartenere ai cationi corrispondenti agli anioni precedentemente accennati e cioè:

$$\overset{+}{N}a\,;\ \overset{+}{H}\,;\ (C\overset{+}{H}_3)\,;\ (C_2\overset{+}{H}_5).$$

Noi riteniamo che si possa escludere che esso appartenga agli alchilioni, perchè questi devono trovarsi in concentrazione straor-

dinariamente piccola in confronto agli altri due se no gli alcooli dovrebbero avere una funzione alcalina. Invece si può discutere se il potenziale possa appartenere ai primi due.

A decidere la questione abbiamo anche qui fatte alcune determinazioni con elettrodo a idrogeno, Pt platinato in soluzione 2,3 n. di metilato sodico in alcool metilico, e abbiamo trovato — 0,016 potenziale assoluto. Risulterebbe che, sempre se si ammette la reversibilità del fenomeno, il potenziale rispetto all'elettrodo a calomelano $\frac{1}{10}$ n. = 0 sarebbe 0,598 V. ben diverso dunque dai valori ottenuti nelle curve. Perciò è da ritenersi che il potenziale 1,22 v. sia quello del sodioione.

Anche qui il potenziale catodico dell'alcool propilico in alcool propilico si trova molto più alto dei precedenti 1,34 V.

L'azione dell'acqua sopra le soluzioni alcooliche tende ad avvicinare i potenziali a quelli delle soluzioni acquose. I potenziali anodici sono compresi fra 0,58 che è quello corrispondente alla scarica dell'ossidrile da una soluzione n. di NaOH a 0,32 — 0,34 che corrisponde a quello dell'(CH_3O) e C_2H_5O.

Questi potenziali intermedi sono tanto più spostati verso l'uno o l'altro valore quanto maggiore è nella soluzione l'uno o l'altro solvente.

(1) Chemisches Centralblatt (1887) 266, e (1885) 551.

Errata corrige alla Nota *Interpretazione della reazione fra cloruro ferrico e solfocianuro potassico* — Gazz. chim. ital., *37*, P. I.

A pag. 472 invece di:

$$12FeCl_3 + 6H_2O + 6KCNS \rightleftarrows 2FeHC_3N_3S_3O_3 + 6KCl + 12FeCl_2 + 10HCl$$

leggi

$$12FeCl_3 + 6H_2O + 6KCNS \rightleftarrows 2FeHC_3N_3S_3O_3 + 6KCl + 10FeCl_2 + 10HCl$$

A pag. 472 invece di:

$$2Fe_2(OH)_6 + 3HCNS = FeHC_3N_3S_3O_3 + 5Fe(OH)_2 + 5H_2O$$

leggi

$$3Fe_2(OH)_6 + 3HCNS = FeHC_3N_3S_3O_3 + 5Fe(OH)_2 + 5H_2O$$

A pag. 474 riga 26 invece di ferrocianuro leggi ferricianuro.

Direttore responsabile

Prof. **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Italia, via Ripetta, 39

Deviazioni galvanometriche in

GAZZETTA CHIMICA
ITALIANA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

STAMPATO NELLA TIPOGRAFIA ITALIA
Roma — Via Ripetta, 39

LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XXXVIII - VOLUME XXXVIII - 1908

PARTE SECONDA

ROMA

PRESSO LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA

Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XXXVIII

PARTE SECONDA

FASCICOLO I.

(Pubblicato il 23 Luglio 1908).

Bruni G. — Sull'azione fisiologica degli isomeri antipodi ottici sugli organismi superiori . . . . . pag. 1
Bongiovanni C. — Ossidazioni prodotte da sali ferrici. » 5
Levi M. G. e **Migliorini E.** — Sopra l'ossidazione dell'ammoniaca nel persolfato ammonico . . . » 10
Mannino A. e **Di Donato L.** — Sulla preparazione delle anilidi alogenate . . . . » 20
Grassi U. — Studio sulla formazione delle ossime . » 32
Bargellini G. e **Daconto V.** — Azione dell'acido nitrico sulla desmotroposantonina . . . . . . » 41
Francesconi L. e **Cusmano G.** — Azione dell'idrossilammina libera sulla santonina . . . . . . » 52
Francesconi L. e **Cusmano G.** — Sugli idroalogenuri colorati dei chetoni non saturi della serie aromatica » 70
Vanzetti B. L. — Idrolisi di sali in soluzione. (Esperienza di lezione) . . . . » 98
Ferrario E. — Nuova sintesi dell'acido citrico . . » 99
Rendiconti della Società Chimica di Roma . . nn. 11 e 12

FASCICOLO II.

(Pubblicato il 20 Agosto 1908).

Francesconi L. e **Cusmano G.** — Azione dell'acido cloridrico sulla santonina e derivati. Meccanismo di formazione della desmotroposantonina . . . . pag. 101

Carrasco O. e **Belloni E.** — Sull'impiego di un catalizzatore nel metodo di analisi elementare secondo Carrasco-Plancher . . . . pag. 110

Palazzo F. C. e **Maggiacomo F.** — Sulla costituzione dell'acido fosforoso . . . . » 115

Ponzio G. e **Giovetti R.** — Sulla preparazione di alcune azine . . . . » 123

Compagno I. — Sulla costituzione dei composti alogenati del 3.ossi-γ-pirone . . . . » 126

Paternò E. e **Mieli A.** — Sulle densità delle soluzioni di trimetilcarbinolo e fenolo . . . . . . » 137

Gallo G. — Studio microscopico delle malte aeree . » 142

Gallo G. — Studio microscopico delle malte a pozzolana » 156

Rendiconti della Società Chimica di Roma . . . n. 13

FASCICOLO III.

(Pubblicato il 12 Settembre 1908).

Giolitti F. e **Tavanti G.** — Sulle leghe di rame e stagno . . . . pag. 209

Giolitti F. e **Tavanti G.** — Sulla preparazione dell'uranio . . . . » 231

Giolitti F. — Sulla natura delle pseudo-soluzioni di idrato ferrico . . . . » 252

Giolitti F. — Ricerche sulla fabbricazione dell'acciaio cementato . . . . » 258

Mieli A. — Su un nuovo concetto di elemento . . » 275

Mieli A. — Ancora su un nuovo concetto di elemento — (Risposta ad una possibile obbiezione) . . . » 280

Bellucci I. e **De Cesaris P.** — Sui sali di Roussin . » 285

Bongiovanni C. — Azione di alcuni ossidanti sull'acido solfocianico . . . . » 299

Carrasco O. — Riduzione elettrolitica degli indoli . » 301

Rendiconti della Società Chimica di Roma . . . n. 14

FASCICOLO IV.

(Pubblicato il 1° ottobre).

Giolitti F. e **Carnevali F.** — Ricerche sulla fabbricazione dell'acciaio cementato. — II. (Cementazione di acciai a

basso tenore di carbonio, coi gas alla pressione atmosferica e a pressione ridotta) . . . . . pag. 309
Giolitti F. — Sull'impiego di depositi metallici in metallografia . . . . » 352
Ulpiani C. — Sulla pretesa fermentazione ammoniacale della cianamide . . . . » 358
Ponzio G. — Trasformazione del fenilmononitrometano in fenildinitrometano . . . . » 417

FASCICOLO V.

(Pubblicato il 1° Novembre 1908).

Borelli V. — Della costituzione di alcuni composti mercurici con cationi complessi . . . . . . pag. 421
Pappadà N. — Sulla natura elettrica delle soluzioni colloidali . . . . » 474
Jona T. — Sulla preparazione dell'amidodiciandiamidina . » 480
Gialdini C. — Sopra alcuni sali complessi dell'iridio — Iridoossalati. . . . . » 485
Muraro F. — A proposito della risposta del Dott. Biginelli alla mia Nota sulla « Solubilità dei veri e falsi tannati di chinina ». . . . . » 507
Paternò E. e **Traetta-Mosca F.** — Sulla struttura micrografica delle balistiti . . . . » 512
Bargellini G. e **Marantonio M.** — Sul 2'-4'-diossi-idrocalcone . . . . » 514
Ponzio G. — Sulla costituzione degli endossipirrodiazoli » 522

FASCICOLO VI.

(Pubblicato il 24 Dicembre 1908).

Parravano N. e **Calcagni G.** — I polifosfati . . pag. 525
Parravano N. e **Mieli A.** — Fosfati acidi. . . . » 535
Marino L. — Sull'isomeria di struttura — Preparazione di seleniti asimmetrici. . . . . » 545
Raffa E. — Sulla precipitazione del magnesio come fosfato ammonico-magnesiaco . . . . » 556
Bargellini G. e **Melacini G.** — Sopra alcuni omologhi della naftalina. . . . . » 567

Betti M. e **Mayer B.** — Scissione dell'acido amino-fenil-acetico negli antipodi ottici . . . . . pag. 571
Abati G. — Sopra gli acidi idroftalici — La velocità di addizione del bromo alle anidridi tetraidroftaliche » 577
Errera G. — Gruppo dell'isoftalacene — Sulla struttura dello ftalacene. . . . . » 588
Nasini R. — Sull'origine dell'acido borico nei soffioni della Toscana . . . . » 598
Bellucci I. e **De Cesaris P.** — Sull'acido dicloropalladoso. . . . . » 602
Nasini R. e **Levi M. G.** — Sopra l'ozonizzazione dell'aria per azione dei sali e dell'emanazione di radio . » 615
Mascarelli L. e **Benati G.** — Sui derivati dell'idrato di difenileniodonio — (Nuova classe di sostanze eterocicliche contenenti lo iodio in catena chiusa) . . » 619
Ferrario E. e **Fagetti F.** — Studio sugli idrocarburi C_5H_{12} — Nuova sintesi del tetrametilmetano . . . » 630
Goldschmiedt G. — Alcune osservazioni sulla reazione della fenilidrazina sopra alfarrylalogeni (a proposito della Nota Ponzio e Valente) . . . . » 634
Brioni A. — Sulla reazione fra sali ferrici e solfocianuri » 638
Rendiconti della Società Chimica di Roma . . . n. 15

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Sull'azione fisiologica degli isomeri antipodi ottici sugli organismi superiori.

Nota di G. BRUNI.

(Giunta il 20 febbraio 1908).

È ben nota la differente azione che gli antipodi ottici esercitano su certi organismi inferiori, come ad esempio sulle muffe. Su essa il Pasteur potè infatti fondare uno dei suoi classici metodi per per la scissione dei miscugli inattivi o dei composti racemici nei loro componenti otticamente attivi. Posteriormente questa diversa azione fu oggetto di numerosi ed importantissimi studi.

Invece sul comportamento degli isomeri antipodi ottici sugli organismi superiori si hanno finora solo pochi dati isolati e non sempre ben sicuri (1).

La prima osservazione a questo proposito sembra essere quella di Piutti (2) il quale constatò che la asparagina destrogira ha uno spiccato sapore dolce, mentre la comune asparagina levogira è insipida. Questo fatto interessante non è isolato, poichè più tardi Menozzi ed Appiani (3) trovarono che esso si ripete per gli acidi glutammici.

Perciò che si riferisce ad un diverso potere venefico degli

(1) Vedi: Landolt - Opt. Dreh. vermogen; Bischoff - Handb. d. Stereochemie e Materialien d. Stereochemie.

(2) Gazz. chim. ital. XVII, 126, 182, (1887).

(3) Rend. Acc. Lincei, 1893, 2. sem.. 421.

antipodi ottici, la prima esperienza è dovuta a Ladenburg ([1]), il quale non potè osservare nessuna differenza apprezzabile fra la velenosità della coniina naturale destrogira e quella della racemica preparata artificialmente. Una notevole differenza sarebbe stata trovata invece da Chabrié ([2]) per gli acidi tartarici. Egli operò con soluzioni circa al 20 % iniettandole alle cavie ed avrebbe trovato che i poteri venefici dell'acido *destro*, del *levo* e del racemico starebbero fra loro come i numeri; 14 : 31 : 8. Non può essere taciuto che simili risultati appaiono assai dubbi e poco attendibili. Infatti noi sappiamo da tutta una serie di osservazioni concordanti che l'acido racemico è in soluzione acquosa pressochè intieramente scisso nei due componenti, cosicchè non si comprende come il potere venefico sia inferiore a quello di entrambi, mentre dovrebbe essere la media fra i due.

Accennerò poi che Werner e Conrad ([3]) osservarono una diversità di odore tra gli eteri metilici dei due acidi trans-esaidroftalici attivi.

Più importanti sono i lavori di Neuberg e Wohlgemuth ([4]) i quali operarono sui tre arabinosi (destro, levo e racemico), sui mannosi e sugli acidi arabonici, somministrandoli al coniglio ed all'uomo, sia per bocca, sia per iniezione subcutanea od endovenosa. In queste condizioni gli isomeri vengono eliminati nelle orine in proporzione differente. Se si somministra il composto racemico, esso non viene eliminato come tale, ma bensì si elimina un prodotto contenente in quantità notevolmente maggiore uno dei due componenti attivi. Questo fatto è assai importante poichè esso realizza una scissione di un prodotto inattivo per mezzo di un organismo superiore.

Analoghe osservazioni fece più tardi il Mackenzie ([5]) sull'acido β-ossibutirrico racemico.

Data la scarsità delle nostre cognizioni su questo argomento appare non senza importanza l'estendere le esperienze al maggior numero possibile di sostanze e specialmente a quelle di cui è noto

([1]) Lieb. Ann. *247*, 83, (1888).
([2]) Compt. rend. *116*, 1410 (1893).
([3]) Berichte, *32*, 3046, (1899).
([4]) Ber. *34*, 1745 (1901); Zeit. physiol. Chem., *35*, 41, 1902.
([5]) Proceed. Chem. Soc. Lond. XIX, 48 (1903).

sotto qual forma vengono eliminate dall'organismo. Fra queste sono ad esempio la canfora ed i suoi isomeri ed analoghi: è noto infatti dai lavori di Schmiedeberg, di Rimini, di Fromm e di altri come questi corpi vengono eliminati sotto forma principalmente di acidi canforglucoronici e simili. Questi composti si presentavano, sia per questo fatto, sia perchè di alcuni di essi, come la canfora, entrambe le forme sono facilmente accessibili, come assai indicati per queste esperienze.

Prima di procedere ad esperienze più approfondite ho voluto vedere se si potesse stabilire anzitutto che le due canfore hanno un'azione fisiologica differente sugli organismi superiori, per esempio se il loro potere venefico sia diverso.

Per l'esecuzione delle esperienze relative mi sono rivolto all'egregio dott. G. A. Pari, libero docente di fisiologia, al quale esprimo qui i miei ringraziamenti per aver accolto il mio invito. Delle sue ricerche, che furono eseguite parte nel mio e parte nel laboratorio di patologia medica (¹) il dott. Pari renderà conto dettagliatamente in altra sede: io mi limito qui ad esporre succintamente i risultati principali che egli mi ha gentilmente comunicati: Si usarono le due canfore isomere. La destrogira esisteva nella collezione dell'istituto: la levogira fu fornita gentilmente dalla nota casa Schimmel di Militiz presso Lipsia. La loro purezza fu controllata mediante ripetute misure del potere rotatorio che fu trovato conforme a quello indicato dagli autori.

Dopo alcune esperienze preliminari su rane, su stornelli, e su cavie, le quali non dimostrarono una notevole differenza nel comportamento qualitativo dei due isomeri, si procedette ad una serie di esperienze sui conigli, ai quali veniva iniettata una quantità di gr. 1,5 di olio canforato (al 10 $^0/_0$) per ogni 100 grammi di peso nell'animale.

In queste condizioni, pur rimanendo il quadro generale dell'avvelenamento qualitativamente simile, *la canfora levogira si dimostrò assai più tossica della destrogira.*

Con ognuna delle due canfore si operò su 13 conigli avendo cura che il peso medio degli animali di ognuna delle due serie

(¹) Debbo pure ringraziare il collega prof. Lucatello che pose a disposizione dello sperimentatore i materiali del laboratorio da lui diretto.

fosse sensibilmente uguale: esso risulta infatti per entrambe di gr. 801,5. Nella tabella seguente risulta la sopravvivenza dopo la iniezione per ognuno degli animali impiegati.

Canfora destrogira		Canfora levogira		Osservazioni
Peso del coniglio in gr.	Sopravvivenza in minuti	Peso del coniglio in gr.	Sopravvivenza in minuti	
450	92	560	10	
650 (1)	87	600	14	(1) Dose doppia
670	15	600	38	
690	1244	700	9	
710	424	700	8	
750	240	750	5	
760	59	800	18	
900	49	850	11	
900	50	850	6	
930	767	900	75	
970	34	1000	54	
1010	722	1050	11	
1030 (2)	595	1060	8	(2) Dose tripla

Come si vede, anche attraverso alle oscillazioni sempre inevitabili in esperienze di questo genere, risulta subito evidente la tossicità assai maggiore della canfora levogira in confronto della destrogira. La sopravvivenza media è per la prima di *25,4* minuti, per la seconda di *336,7*. Si può quindi dire che il potere venefico della forma levo è *13 volte* maggiore di quello dell'isomera. La differenza è aumentata se si osserva che nessuno dei conigli iniettati con canfora levogira ricevette una dose maggiore della normale, mentre di quelli trattati con la destrogira uno ebbe una dose doppia ed uno una dose tripla.

Con esperienze analoghe fu pure constatata una maggiore tossicità della forma levogira per le cavie.

Accennerò infine ad un'osservazione fatta sul sapore dei due isomeri. È noto il sapore fresco e piccante della canfora comune la canfora levogira è invece pochissimo piccante e quasi insapora. Questa osservazione fu fatta concordemente da me, dal dott. Pari e da varie persone presenti in laboratorio. Si avrebbe quindi un caso analogo a quello osservato per la prima volta da Piutti.

Avremmo ora voluto passare alla parte più interessante del la-

voro e cioè somministrare ad animali di mole maggiore (p. es. cani) miscele in parti uguali e quindi inattive dei due isomeri e vedere se vengono eliminati negli stessi rapporti, o, se come è più probabile, anche qui si possa realizzare una scissione del miscuglio inattivo. Ma la partenza del dott. Pari che si è recato all'estero per ragioni di studio, mi ha costretto ad interrompere la ricerca che spero di riprendere presto.

Padova, novembre 1907.

Ossidazioni prodotte da sali ferrici.

Nota di C. BONGIOVANNI.

(Giunta il 13 marzo 1908).

Credo di avere dimostrato in una precedente nota (1) come nel sistema $FeCl_3 + 3KCNS$ non si formino composti ferrosi e che il composto rosso originatosi dalla reazione dei corpi anzidetti sia costituito dal sale ferrico dell'acido solfocianico anzichè da un sale ferroso dell'acido $H_3C_3N_3S_3O_3$ come Tarugi suppone. Stimo opportuno di riferire qui alcuni fatti che confermerebbero l'interpretazione surriferita.

Secondo Tarugi tanto il sale $FeHC_3N_3S_3O_3$ quanto l'acido $H_3C_3N_3S_3O_3$ sono colorati fortemente in rosso, si nota però che le soluzioni rosse vengono decolorate per semplice diluizione. Questo fatto sarebbe assai bene spiegato qualora si ammettesse che il sale non dissociato rosso $Fe(CNS)_3$ si idrolizzasse formando $Fe(OH)_3$ colloidale giallo e HCNS incoloro; secondo l'ipotesi di Tarugi, per spiegare lo scolorimento bisognerebbe invece ammettere che l'acido $H_3C_3N_3S_3O_3$ liberatosi per idrolisi sia così instabile da decomporsi con la diluizione, questa instabilità in sè poco probabile, non è stata ancora dimostrata.

Il detto autore ammette inoltre che i sali neutri $Me'''C_3N_3S_3O_3$ sieno incolori e che solo i sali $MeHC_3N_3S_3O_3$ (oltre all'acido libero) sieno colorati fortemente in rosso, e ciò allo scopo di spiegare la decolorazione prodotta dagli acetati tartarati citrati alcalini sul si-

(1) Gazz. chim. ital., *37*, P. I, pag. 472.

stema $FeCl_3 + 3KCNS$, i quali come sali di acidi deboli salificherebbero il sale acido $FeHC_3N_3S_3O_3$ decolorandolo. Faccio però notare essere poco probabile che l'ipotetico sale acido $FeHC_3N_3S_3O_3$ possa in quantità sensibile spostare l'acido ossalico acetico citrico, ecc., dai loro sali. Inoltre anche le soluzioni di acido tartarico ed ossalico decolorano la soluzione rossa. Sospettando che tale decolorazione potesse essere causata dall'idrolisi provocata dall'acqua solvente gli acidi suddetti, ho paragonato le colorazioni del contenuto di due provette nelle quali in una vennero posti 1 cc. di soluzione di KCNS al 5 %, 1 cc. di soluzione di $FeCl_3$ al 5 % e 8 cc. di soluzione di acido tartarico al 10 %: la colorazione del contenuto di questa provetta era di gran lunga meno intensa di quello dell'altra, in cui invece dell'acido tartarico venne posto un numero identico di cc. di acqua. In modo molto più manifesto si comporta l'acido ossalico. La decolorazione prodotta dall'acido tartarico ed ossalico, dai citrati ossalati si spiega assai bene ammettendo che il ferro del solfocianato ferrico formi coi corpi anzidetti joni complessi spostando l'equilibrio

$$Fe^{\cdots} + 3CNS \rightleftarrows Fe(CNS)_3$$

in modo da rendere minore o quasi nulla la parte colorata. Si sa infatti che i detti sali formano appunto coi composti ferrici joni complessi. A conferma dell'interpretazione da me data sulla causa dello scoloramento prodotto dagli acidi e dai sali surriferiti, ho notato che i medesimi corpi che scolorano il solfocianato ferrico, impediscono ai sali ferrici lo spostamento del jodio dal joduro potassico. Nella seguente tabella sono esposti gli effetti causati dall'aggiunta degli acidi e sali surriferiti riguardo allo spostamento del jodio dal joduro potassico; accanto è notato l'effetto prodotto sul solfocianato ferrico.

Ac. ossalico impedisce ai sali ferrici spost. di jodio; decolora solfoc. ferrico.

Ac. acetico non impedisce ai sali ferrici spost. di jodio non decolora solfoc. ferrico.

Acetato di soda impedisce ai sali ferrici spost. di jodio decolora solfoc. ferrico.

Tartarato di soda impedisce ai sali ferrici spost. di jodio decolora solfoc. ferrico.

L'acido tartarico non impedisce lo spostamento del jodio, decolora però sensibilmente il solfocianato ferrico, l'acido tartarico libero formerebbe perciò più difficilmente joni complessi coi sali ferrici. Tali joni complessi, sono decomposti dagli acidi concentrati; infatti le soluzioni decolorate dai suddetti corpi riprendono il primitivo colore se acidificate fortemente. In relazione con questo fatto ho notato che acidificando le soluzioni in cui i sali ferrici non spostano il jodio dagli joduri, perchè addizionati ai corpi detti sopra; il jodio viene prontamente posto in libertà.

Tarugi poi nota [1] che le soluzioni eteree del suo sale iperossigenato ottenuto facendo reagire acido solfocianico sull'idrato ferrico di recente preparato non spostano il jodio dal joduro potassico. Questo fatto sarebbe secondo il mio parere assai strano; infatti è difficilmente spiegabile che un sale iperossigenato capace di esercitare azione ossidante sì energica, tale ad es. da convertire secondo Tarugi l'etere solforico in acido acetico non possa in condizioni non dissimili spostare il jodio dal joduro potassico. Io ho notato che le soluzioni eteree di solfocianato ferrico preparato saturando l'acido solfocianico con idrato ferrico, vengono decolorate dai cristalli di joduro potassico; da questi viene posto in libertà lo jodio. Verosimilmente il solfocianato ferrico non dissociato rosso non sposta lo jodio, questo viene spostato dal jone $Fe^{\cdots}$ libero per l'equilibrio,

$$Fe^{\cdots} + 3CNS \rightleftarrows Fe(CNS)_3$$

che viene spostato in modo da rendere nulla la parte rossa indissociata. Così pure il floruro ferrico non sposta il jodo dal joduro potassico e non colora il solfocianuro potassico. (Spica, Chimica medico-farmaceutica e tossicologica, pag. 1505).

Questi fatti brevemente esposti confermerebbero, secondo il mio parere, l'antica interpretazione sull'azione dei sali ferrici sui solfocianati solubili.

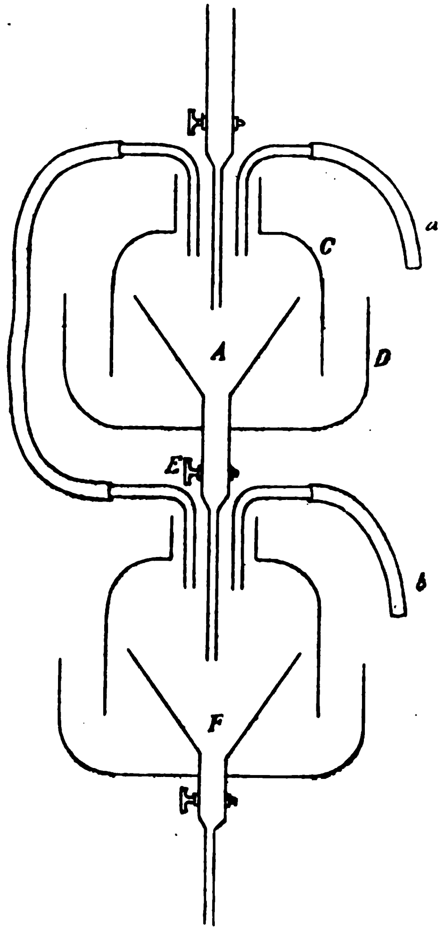
Tarugi assieme a Revello, Atti della Società Chimica di Roma (seduta 14 luglio 1907), espone che il cloruro ferrico abbia azione ossidante sul ferrocianuro potassico in modo che dalla reazione di

[1] Intorno alla colorazione rossa che i sali ferrici producono sui solfocianuri. Nota di N. Tarugi. Istituto di Chimica Farmaceutica R. Università di Pisa, 1907.

questi corpi risulti non il ferrocianuro ferrico, ma il sale ferroso dell'acido ossiferrocianidrico. Ho voluto vedere se nella reazione dei corpi anzidetti si formano o no sali ferrosi. In un apparecchio appositamente costruito e più sotto descritto venne fatto reagire in atmosfera d'azoto il cloruro ferrico assieme a ferrocianuro potassico in modo da evitare il più possibile la formazione di azzurro solubile; il precipitato azzurro ottenuto venne lavato e precipitato con soda caustica in atmosfera d'azoto: ottenni nelle varie prove eseguite precipitato rossastro di idrato ferrico, sciogliendo dopo completo lavaggio il precipitato negli acidi, ottenni una soluzione in cui i sali ferrosi esistevano solo in traccie od in quantità di poco superiori a queste. La formazione di tali debolissime quantità di sali ferrosi devesi attribuire probabilmente a reazioni secondarie. D'altra parte se il cloruro ferrico esercitasse un'azione ossidante, sul ferrocianuro, questo naturalmente dovrebbe essere convertito in ferricianuro, così infatti si comportano col ferrocianuro gli ossidanti in genere e così si dovrebbe comportare il cloruro ferrico se questo non desse luogo immediatamente alla precipitazione di azzurro di Berlino essendo questa una reazione di joni. Se poi per effetto dell'ossidazione provocata dal cloruro ferrico si fossero formate realmente quantità sensibili di ferricianuro, queste col sale ferroso formatosi avrebbero dato luogo ad azzurro di Turnbull che con la soda sarebbe precipitato in verde nero per la formazione di idrato ferroso ferrico anzichè in giallo rossastro. Inoltre nel liquido che risulta per azione della soda sul precipitato azzurro avrei dovuto trovare, se ferricianuri si fossero formati, quantità sensibili di questi sali; invece non ne trovai che tracce.

Mi sembra perciò di potere affermare che il cloruro ferrico non esercita azione ossidante sul ferrocianuro potassico e che l'antica interpretazione secondo la quale si forma dai corpi suddetti ferrocianuro ferrico corrisponde pienamente ai fatti.

L'apparecchio che servì alle determinazioni surriferite era così costituito:



Nell'imbuto A avveniva la reazione fra i due corpi quando tutta l'aria era stata spostata mediante una corrente d'azoto che entrava per *a* ed usciva per *b*. C era un manicotto che pescava nel bagno a mercurio D. Avvenuta la reazione si faceva cadere, aprendo la pinzetta E il prodotto nel filtro F in cui veniva dopo lavaggio fatto reagire con soda in atmosfera d'azoto. Il precipitato ottenuto era lavato sino a scomparsa di ferrocianuro nelle acque di lavaggio, poi sciolto in acido solforico diluito ed analizzato.

Modena, Laboratorio di Chimica Generale, febbraio 1908.

Sopra l'ossidazione dell'ammoniaca nel persolfato ammonico.

Nota di M. G. LEVI e E. MIGLIORINI.

(Giunta il 20 marzo 1908).

Dalle ricerche di Marie e Bunel (¹) e da quelle di R. Kempf (²) è noto che il persolfato ammonico scomponendosi in soluzione acquosa può ossidare in condizioni speciali gli $NH_4^{\cdot}$. Marie e Bunel trovarono che assieme all'ossigeno che si svolge per la scomposizione del persolfato ammonico in soluzione, si ha una notevole quantità d'azoto e Kempf che il persolfato ammonico scomponendosi in soluzione alcalina dà una notevole quantità di acido nitrico. Noi stessi in un precedente lavoro (³) sopra la scomposizione dei persolfati abbiamo notato quest'ossidazione e ad essa abbiamo attribuito il fatto che la reazione di scomposizione del persolfato ammonico in soluzione acquosa non obbedisce esattamente dal punto di vista cinetico alla legge delle reazioni monomolecolari: ci proponemmo già fin d'allora di studiare un po' attentamente il decorso della reazione d'ossidazione. Essendoci poi nei mesi scorsi occupati del comportamento dei persolfati nell'elettrolisi, eseguimmo anche ricerche col persolfato ammonico e tra le altre cercammo di determinare per questo sale l'ossidazione anodica dell'ammoniaca in confronto di quella che si ha per altri sali ammoniacali e specialmente per il solfato. In quell'occasione oltre all'analisi dei gas anodici dovevamo anche eseguire la determinazione quantitativa degli acidi nitrico e nitroso presenti in soluzione: l'analisi eseguita secondo il metodo di Schulze e Tiemann, che già altra volta uno di noi (⁴) aveva adottato in un caso analogo, conduceva a risultati i più discordanti tra loro a seconda che variavano anche di pochissimo le condizioni della soluzione che si analizzava. Ora siccome questa soluzione conteneva originariamente dopo l'elettrolisi solfato e persolfato ammonico, acido nitrico ed eventualmente ni-

(¹) Bullet. Soc. chim. de Paris (III) 29, p. 930, 1903.

(²) Berichte d. Deutsch. chem. Gesell., 1905, IV, pag. 3966 e 3972.

(³) Gazz. chim. ital., 1906, II, 599.

(⁴) M. G. Levi e F. Ageno, Ossidazioni elettrolitiche in presenza di fluoroioni (Rendic. Acc. Lincei, XV, Serie V), II, p. 615, 1906.

troso, acido solforico, e ad essa poi si aggiungeva un lieve eccesso di idrato sodico per fare la determinazione dei prodotti nitrosi, era ovvio pensare che i valori diversi trovati dipendessero da una variabile ossidazione dell'ammoniaca presente a ossidi dell'azoto per reazione con l'ossigeno del persolfato ancora presente. Queste osservazioni unite a quelle relative alla velocità di scomposizione del persolfato ammonico del nostro lavoro precedente c'indussero definitivamente a studiare con ogni cura ed in condizioni diverse la contemporanea scomposizione ed ossidazione di questo sale in soluzione per effetto del calore. Di questa ossidazione come già accennammo in principio, si era già occupato R. Kempf in due lavori di cui riassumiamo brevemente i risultati perchè interessano molto da vicino le nostre ricerche.

Il Kempf ha studiato alcune reazioni di ossidazione provocate dal perossido d'argento preparando questo perossido secondo il metodo di Marshall per azione di persolfato potassico su nitrato o solfato d'argento in soluzione [1]; nel corso di queste ricerche studiò anche il Kempf la reazione tra persolfato ammonico e sali d'argento confermando quello che già aveva trovato il Marshall [2] che cioè in questa reazione si ha una notevole ossidazione degli $NH_4^{\cdot}$ in NO_3' e che quest'ossidazione si verifica anche quando un persolfato alcalino agisce su un sale ammonico purchè sieno sempre in presenza sali d'argento; in assenza di questi sali una soluzione di persolfato non può secondo il Kempf ossidare gli $NH_4^{\cdot}$ ad NO_3' in soluzione acida per acido solforico. L'ossidazione è quindi dovuta alla formazione intermedia di perossido d'argento. A seconda delle condizioni in cui si opera si può realizzare anche un'ossidazione a solo azoto. Se invece si opera in soluzione alcalina i persolfati ossidano l'ammoniaca libera anche a temperatura ordinaria e senza bisogno di catalizzatori (che nei casi precedenti sarebbero i sali d'argento) ad acido nitrico.

Tutto ciò pur troppo veniva confermato nei nostri tentativi analitici più sopra ricordati, che conducevano a risultati così discordanti. La discordanza stessa però dei risultati oltre ad essere assai incomoda per il nostro lavoro, non era poi anche spiegabile

(1) Chem. C. Bl., 1891, II, 840.
(2) Chem. C. Bl., 1901, I, 559.

adeguatamente in base ai risultati di Kempf, ma bisognava bensì ammettere che anche piccole variazioni nelle condizioni d'esperienza avessero una grande influenza sui risultati e sul modo di decorrere delle reazioni: diciamo piccole variazioni, perchè a noi in realtà pareva di esperimentare in modo presso a poco sempre eguale.

Rivolgemmo quindi tutta la nostra attenzione allo studio della scomposizione del persolfato ammonico in tutti i suoi dettagli per quanto riguarda specialmente la formazione di acido nitrico. Il metodo sperimentale da noi seguito fu essenzialmente il seguente: in un palloncino adatto alla determinazione dei nitrati secondo Schulze e Tiemann si poneva la soluzione di persolfato ammonico ed in genere la soluzione da studiarsi in presenza di quantità variabili d'idrato sodico o in completa assenza di questo e si teneva dapprima il palloncino in un bagno ad acqua a temperatura costante per un tempo sufficientemente lungo perchè la quantità di persolfato impiegata venisse totalmente decomposta; dopo di ciò si eseguiva nel palloncino stesso la determinazione dei nitrati secondo le prescrizioni del metodo Schulze e Tiemann. I palloncini adoperati avevano tutti lo stesso volume ed erano fatti tutti in vetro con i tubi laterali, per l'efflusso dei gas e per l'entrata della soluzione ferrosa, capillari e saldati rispettivamente al collo e alla sommità del palloncino stesso; in tal modo è evitato l'impiego del tappo a due fori e si è completamente sicuri della perfetta tenuta.

Il biossido d'azoto si raccoglieva sopra soluzione di soda concentrata e se ne leggeva il volume previa agitazione e rinnovamento della soda nella campanella e questo per esser sicuri che non rimanessero traccie di acido cloridrico non assorbito. Parecchie volte per maggior sicurezza si analizzò anche il gas delle campanelle graduate mettendolo a contatto con soluzione di solfato ferroso; si trovò sempre trattarsi completamente di biossido d'azoto. La scomposizione del persolfato si eseguì sempre in bagno ad acqua per esser sicuri di un riscaldamento uniforme; alcune prove preliminari ci dimostrarono che riscaldando direttamente su rete, sia per il diverso riscaldamento, sia per effetto di sovrariscaldamento si hanno discordanze nei risultati. Con prove preliminari ci assicurammo pure che i prodotti adoperati fossero completamente esenti da nitrati e l'analisi ne fu fatta sempre col metodo di Schulze

e Tiemann; non diedero traccie di ossido d'azoto nè l'idrato sodico che fu poi adoperato per tutte le prove nè una soluzione di solfato ammonico bollito in presenza d'idrato sodico. Quest'ultima prova fu fatta per vedere se l'ammoniaca che viene spostata in queste condizioni dal sale ammonico potesse eventualmente in presenza di vapore, di notevole quantità d'alcali e di un po' d'aria subire una lieve ossidazione: tutto ciò restò completamente escluso nel caso nostro. Ci assicurammo pure della sufficiente purezza del persolfato ammonico nel modo seguente: se ne determinò prima il titolo in persolfato col metodo Le Blanc e Eckardt e si trovò il titolo 98,5 %: si scompose poi una certa quantità del sale facendolo bollire prolungatamente in soluzione e si determinarono gli SO_4'' totali come Ba SO_4, si trovò l'84 % di SO_4. Si può facilmente calcolare che al titolo 98,5 % in persolfato corrisponde l'82,9 % di SO_4 e se ne può quindi dedurre che l'1,1 % di SO_4 restante non può dipendere che da solfati o bisolfati, o tracce d'acido solforico libero contenuti come impurità, solfato ammonico per la massima parte e forse solfato sodico. Ora il valore 1,1 % di SO_4 è tanto elevato che, comunque lo si trasformi conduce col 98,5 di persolfato quasi esattamente a 100.

Questo dimostra che altre impurità non potevano esser contenute nel nostro sale (¹).

In tutte le esperienze, prima di sottoporre il palloncino con la soluzione al riscaldamento in un bagno ad acqua, si procurò di avere nel palloncino stesso sempre lo stesso volume di liquido perchè ci si accorse in tempo che la diluizione totale della soluzione aveva una notevole influenza sui risultati.

Ogni volta quindi, s'introduceva nel palloncino asciutto, mediante aspirazione, un determinato numero di cc. della soluzione di persolfato, poi un volume misurato di soluzione titolata di idrato sodico (oppure niente a seconda dei casi) ed infine si aggiungeva acqua fino ad avere introdotto un volume totale di 90 cc. volume che era il più opportuno date le dimensioni dei palloncini adoperati.

(¹) Per le nostre ricerche sarebbe bastato vedere se il sale adoperato era impuro di nitrati, ma siccome non è facile avere una reazione dei nitrati sicura in presenza di persolfato ammonico, preferimmo di fare nel modo descritto che indirettamente conduce allo stesso scopo.

La prima serie di esperienze che riportiamo ebbe lo scopo di studiare l'ossidazione dell'ammoniaca in presenza di quantità di soda variabili da 0 in su. Si adoperò una soluzione di persolfato ammonico al 10 % e di questa se ne presero per ogni prova 20 cc. corrispondenti quindi a 2 gr. di sale; ai 20 cc., come già si disse, veniva o non veniva aggiunto un determinato N° di cc. di soluzione di idrato sodico contenente gr. 0,155 di Na OH per ogni cc. e poi si portava il tutto con acqua a 90 cc. La prima serie di esperienze fu eseguita a 100° e per ogni concentrazione di soda si fecero a scopo di controllo due esperienze, di cui si calcolò poi la media. I risultati dell'ossidazione sono dati nella tabella in cc. di NO sviluppato (ridotti a 0° e 760 mm.) e questo per lasciar impregiudicata la questione se l'ossidazione avesse condotto soltanto ad NO_3' o anche a NO_2'; è probabile che si arrivi assai prevalentemente a NO_3' data la presenza fino allo stabilirsi dell'equilibrio di un eccesso di ossigeno attivo.

TABELLA I.

Soluzione al 10 % — 20 cc. = gr. 2 di $(NH_4)_2 S_2O_8$

T = 100°

N.	cc. di soluz. NaOH aggiunti	cc. di NO sviluppati		
		I esp.	II esp	MEDIA
1	0	32	32,7	32,35
2	2	30,6	29,7	30,15
3	5	16,2	16,3	16,25
4	6	4,9	4,7	4,8
5	8	3,3	3.2	3,25
6	10	1,9	1,9	1,9
7	15	14,5	13,7	14,1
8	20	21.6	22,2	21,9
9	25	24,9	25,9	25,4
10	30	28	28,7	28,35
11	35	31,8	31.6	31,7
12	40	33,8	34,5	34,15
13	45	41,4	42,2	41,8

Il significato dei risultati esposti in questa tabella è assai evidente e si può esprimere a parole in questo modo:

1° Dall'esperienza I risulta che l'ammoniaca del persolfato ammonico può venire notevolmente ossidata anche in soluzione originariamente neutra o quasi, e successivamente (in seguito al riscaldamento) acida per acido solforico; da 2 gr. di persolfato si ottengono cc. 32,35 di NO corrispondenti a gr. 0,09 di acido nitrico il che equivale a dire che fu ossidato circa il 10 % dell'azoto contenuto nel persolfato adoperato. Questo I risultato non sembra in contraddizione con quanto asserisce il Kempf nei lavori citati e che cioè i persolfati alcalini non ossidano l'ammoniaca di sali ammonici in soluzione acida per acido solforico a temperatuna ordinaria, perchè è evidente che il comportamento sarà assai diverso alla temperatura di 100° tenuta da noi.

2° L'ossidazione dell'ammoniaca diminuisce per aggiunta di un alcali fino ad un minimo per poi aumentare di nuovo indefinitamente (entro i limiti osservati) con l'aumentare dell'alcali aggiunto.

Diciamo subito che oltre ad un certo limite d'alcali non si potè andare per non rendere troppo grande la quantità di acido che si doveva aggiungere poi nella determinazione dei nitrati. La diminuzione di ossidazione si verifica quando per una molecola di persolfato presente si hanno da 1 a 4 molecole circa di NaOH. Quando sono presenti più di 4 molecole di NaOH per 1 di persolfato l'ossidazione comincia ad aumentare, ma non raggiunge però il valore dell'esperienza I se non quando è presente un grande eccesso di alcali, circa 15 mol. per 1 mol. di persolfato.

I fatti che sembrano quindi verificarsi sono i seguenti: quando non c'è alcali presente è una vera e propria ossidazione degli $NH_4^{\cdot}$ in soluzione quella che dà luogo alla formazione dell'acido nitrico: l'ossigeno nello stato particolarmente attivo in cui si svolge dal persale che aiutato dalla temperatura ossida gli ioni d'ammonio.

Corrispondentemente a quest'ossidazione si ha infatti uno sviluppo d'ossigeno assai inferiore al teorico come lo dimostra l'esperienza seguente: i soliti 90 cc. totali di soluzione contenenti 2 gr. di persolfato furono scaldati in bagno a 100° come al solito avendo cura però di spostar prima l'aria con una corrente di CO_2 e di spostare pure con CO_2 i gas che si svolgevano durante il riscaldamento: i gas stessi venivano raccolti sull'idrato sodico in modo

da privarli completamente dell'anidride carbonica in eccesso. Si ottennero da 2 gr. di persolfato 43,7 cc. (ridotti a 0° e a 760 mm.) di gas che analizzato con la soluzione di pirogallato si mostrò esser quasi completamente ossigeno: rimasero non assorbiti cc. 1,9 che erano certamente d'azoto. Eseguita d'altra parte la determinazione dell'acido nitrico nella soluzione si trovarono cc. 29 5 di NO, valore un po' diverso da quello ottenuto nell'esperienza I (Tabella I) ma giustificato dalle condizioni un po' variate dell'esperienza stessa che venne eseguita in recipiente diverso dal solito ed in corrente di CO_2. Calcolando l'ossigeno combinato all'azoto nell'NO e addizionandolo a quello raccolto direttamente si trova un valore ancora inferiore al teorico; la differenza è dovuta probabilmente ad acido nitroso formatosi, sfuggito dalla soluzione ed assorbito poi dalla potassa: questo naturalmente non può succedere quando la soluzione è originariamente alcalina.

Quando la scomposizione avviene in presenza di alcali, le cose evidentemente si complicano: si può avere un'ossidazione nella fase liquida del sistema ma la si può avere, ci sembra, anche nella fase gassosa; nella fase liquida è possibile l'ossidazione solita degli $NH_4^{\cdot}$, nella fase gassosa e specialmente al limite tra il liquido ed il gas non sembra impossibile l'ossidazione diretta dell'ammoniaca per parte dell'ossigeno svolto dalla soluzione. Il decorso delle due reazioni sarà dipendente dalla concentrazione dell'ammoniaca nelle due fasi: ora dai risultati esposti apparisce evidente che in generale l'ossidazione è più facile e più veloce nella fase liquida; lo dimostra l'esperienza I eseguita senza alcali presente confrontata con le esperienze successive. Soltanto per forte concentrazione dell'ammoniaca nella fase gassosa si giunge ad un'ossidazione notevole; lo dimostrano le ultime esperienze riportate nella tabella I. Il fatto più curioso ed interessante è quello del minimo presentato dall'ossidazione in funzione dell'alcali presente minimo che corrisponde come già si disse alla presenza di 4 molecole di alcali per 1 di persolfato e cioè a completo spostamento (data la temperatura) dell'ammoniaca e completa neutralizzazione dell'acido solforico che si libera dal persolfato. L'aggiunta di piccole quantità di alcali non fa che accelerare da un lato (¹) la scomposizione del

(¹) Vedi il lavoro citato di Levi e Migliorini.

persolfato e dall'altro lo spostamento dell'ammoniaca e questi due fenomeni sembrano esser sfavorevoli all'ossidazione; soltanto con un eccesso d'alcali presente l'ossidazione vien di nuovo favorita, questo deve dipendere evidentemente dal fatto che con l'aumentare della velocità di scomposizione del persolfato e di spostamento dell'ammoniaca si determinano concentrazioni tali di ammoniaca e di ossigeno nella fase gassosa da provocare una ossidazione notevole; è poco probabile che l'alcali presente eserciti di per sè stesso un'azione acceleratrice sulla reazione di ossidazione trattandosi di un processo completamente irreversibile. L'ossidazione dell'ammoniaca allo stato di gas non stupisce perchè è un fatto già molto conosciuto; di speciale nel caso nostro non c'è che la presenza di notevoli quantità di vapor d'acqua: nè stupisce l'ossidazione in soluzione tanto alcalina che neutra perchè è noto che anche l'ozono, l'acqua ossigenata, l'acido cromico, il permanganato possono ossidare l'ammoniaca in soluzione (¹).

Sull'andamento della reazione influiscono moltissimo concentrazione della soluzione, temperatura e conseguentemente anche condizioni di riscaldamento: abbiamo già accennato in principio che con riscaldamento fatto su rete metallica direttamente e quindi non esattamente eguale per ogni esperienza, si ottenevano risultati notevolmente discordanti.

L'influenza della temperatura e della concentrazione è dimostrata dalle esperienze seguenti che furono eseguite nelle identiche condizioni delle precedenti soltanto tenendo rispettivamente il bagno ad acqua a 75° e a 50°; le soluzioni venivano mantenute a queste temperature fino a che una soluzione tenuta per confronto dimostrava esser il persolfato completamente scomposto. Anche in queste esperienze si portava il volume totale del liquido prima del riscaldamento a 90 cc.

TABELLA II.

Soluzione al 10 % — 20 cc. = gr. 2 di $(NH_4)_2 S_2O_8$

T = 75°

N.	cc. di soluz. NaOH aggiunti	cc. di NO sviluppati: I esp.	II esp.	MEDIA
1	9	24,9	24,7	24,8
2	6	11,8	12,2	12,0
3	15	24,0	24,0	24,0

(¹) Abegg, Anorg. Che., III, (3), p. 68 (1907).

TABELLA III.

T = 50° — Soluzione come la precedente

N.	cc. di soluz. NaOH aggiunti	cc. di NO sviluppati		
		I esp.	II esp.	MEDIA
1	0	19,3	19,2	19,25
2	6	7,6	7,7	7,65
3	15	22,0	22,6	22,3

TABELLA IV.

Soluzione al 25 % — 20 cc. = gr. 5 di $(NH_4)_2\ S_2O_8$

T = 100°

1	0	63,7	64,4	64,05
2	13,8	61,7	61,1	61,4
3	15	35,7	36,4	36,05
4	37,5	68,2	69,3	68,75
5	75	74,5	75,0	74,75

TABELLA V.

T = 75° — Soluzione come la precedente.

1	0	46,4	46,3	46,35
2	15	21,1	21,5	21,3
3	37,5	67,4	67,8	67,6

TABELLA VI.

Soluzione di persolfato potassico e solfato ammonico.

20 cc. contengono gr. 1 di $K_2S_2O_8$ e gr. 2 di $(NH_4)_2SO_4$.

1	0	15	15,3	15,15
2	25	9,7	9,9	9,8

I risultati esposti nelle tabelle II, III, IV, V dimostrano che i fatti verificati nelle esperienze a 100° con la soluzione al 10 % rappresentano realmente un fenomeno generale valevole qualitativamente per tutte le temperature e concentrazioni studiate. Quantitativamente il fenomeno varia nel senso che col diminuire della temperatura diminuisce l'ossidazione in valore assoluto e aumenta invece con l'aumentare della concentrazione in persolfato: si verificano però sempre i fatti della forte ossidazione in soluzione neutra originariamente, della diminuzione per aggiunta d'alcali fino ad un certo limite e poi di aumento per eccesso d'alcali. I limiti e le variazioni si spostano con la temperatura e con la concentrazione perchè evidentemente questi due fattori influenzano diversamente la velocità delle reazioni che si compiono nello stesso tempo e nello stesso mezzo. E le cose non mutano sensibilmente se l'ossidazione vien provocata in una soluzione contenente persolfato potassico e solfato ammonico come indicano appunto le esperienze riportate nella tabella VI.

La conclusione generale che noi possiamo trarre da quanto si è detto fin qui è dunque quella che l'ossidazione dell'ammoniaca per parte dei persolfati avviene alle temperature da 100° a 50° (e certo anche più sotto) tanto in soluzione alcalina che in soluzione neutra e acida, più facilmente ed in maggior grado quando l'alcali è assente. Con l'aggiunta d'alcali l'ossidazione diminuisce e questo noi riteniamo sia dovuto al fatto che col formarsi di ammoniaca libera in soluzione diminuisce la concentrazione degli ioni d'ammonio; questo fino ad un certo limite. Quando la concentrazione in alcali oltrepassa un certo valore, l'ossidazione aumenta di nuovo e qui nulla ci sembra opporsi all'ipotesi che abbiamo già esposto di un'ossidazione dell'ammoniaca gassosa la quale non si rende notevole che quando la velocità di scomposizione del persolfato, quella di spostamento dell'ammoniaca e quindi le masse attive dell'NH_3 e dell'O_2 nella fase gassosa hanno raggiunto un certo valore. Si potrebbe forse spiegare la maggior ossidazione dell'ammoniaca con l'aumentare della concentrazione in alcali anche senza ricorrere all'ipotesi di un'ossidazione nel gas pensando che l'ammoniaca libera in soluzione sia più facilmente ossidabile degli $NH_4^{\cdot}$; questo però sarebbe in contraddizione con la più forte ossidazione in soluzione neutra e acida, ossidazione, che diminuisce poi fino quasi ad annullarsi per

certi limiti di concentrazione in alcali. È ben vero che anche in soluzione neutra di solfato ammonico esiste ammoniaca libera specialmente a temperatura elevata in seguito ad idrolisi (in soluzione normale il grado d'idrolisi è alla temperatura d'ebollizione 0,23 % (1)); una parte di quest'ammoniaca potrebbe venir ossidata e l'idrolisi sarebbe così costretta a procedere continuamente. In questo modo però non si riesce a spiegare completamente le cose tanto più se si pensa anche che per le soluzioni di persolfato originariamente neutre, l'ebollizione deve far retrocedere l'idrolisi anzichè aumentarla in causa delle forti quantità di acido solforico che si rendono libere.

Pisa, Istituto di chimica generale della R. Università, febbraio 1907.

Sulla preparazione delle anilidi alogenate.

Nota di A. MANNINO e L. DI DONATO.

(*Giunta il 25 marzo 1908*).

Sono note le difficoltà pratiche che s'incontrano per preparare le anilidi alogenate: s'ottengono infatti generalmente diversi isomeri la cui separazione è spesso difficile, e si formano sempre ancora prodotti più o meno alogenati.

Avendo avuto bisogno di preparare alcune acetanilidi alogenate, ricorremmo all'azione dell'acqua regia sulle acetanilidi.

Questo processo di preparazione era già stato studiato. In una Inaugural Dissertation di Schloss (2) si trova descritta l'azione dell'acqua regia e dell'acqua regia bromurata sulla acetanilide e sulla formanilide.

Un anno dopo poi, fu pubblicata una breve nota di Verda (3) che studiò l'azione dell'acqua regia e dell'acqua regia bromurata sull'acetil-o-toluidina, sulla acetil-α-naftilammina etc., ma non descrisse affatto le condizioni in cui eseguiva le reazioni e non descrisse estesamente nessuno dei prodotti ottenuti. Per suggerimento

(1) Abbeg., Handb. d. Anorg. Che., III, 3, p. 296.
(2) A. Schloss, Lausanne, 1901.
(3) Gazz. chim. ital. *32* (2) 20.

del Dott. G. Bargellini, noi abbiamo esteso questo studio a molte altre sostanze del tipo R . NH . CO . CH_3.

Con questa nostra Nota noi vogliamo non solo descrivere alcuni nuovi composti ottenuti, ma vogliamo sopratutto far meglio conoscere l'importanza che può avere in pratica questo processo, di cui sembra che per ora nessuno abbia fatto conto.

Questo processo consiste nel fare agire una mescolanza di HNO_3 (d = 1,398) e di HCl (d = 1 19) in varie proporzioni, oppure di HNO_3 (d = 1,398) e di HBr (d = 1 48) sulle diverse acetanilidi.

L'acqua regia e l'acqua regia bromurata (agenti così energici) agiscono semplicemente come cloruranti e bromuranti: in alcuni casi (per es. colla acetil-α-naftilamina) si ha però ancora l'introduzione di un NO_2 nella molecola.

Degno di nota è il fatto che nella reazione non si ha mai saponificazione del gruppo acetilico, saponificazione che avviene invece facilmente quando si riscaldano le anilidi con HCl *da solo*. Con questo processo s'ottengono sempre dei *prodotti unici* in poco tempo, allo stato di purezza (non si formano resine nè isomeri, nè prodotti secondari) e con rendita quasi quantitativa.

Se si pensa agli inconvenienti che presentano più o meno tutti gli altri metodi di preparazione delle acetanilidi alogenate, bisogna convenire che questo processo segna un vero progresso per la preparazione di questa classe di composti.

I. *Acetanilide.*

Colla acetanilide non abbiamo fatto altro che ripetere le esperienze di Schloss: abbiamo ottenuto identici risultati.

1) Ad una mescolanza di cc. 9 di HCl e cc. 30 di HNO_3 si aggiunsero gr. 10 di acetanilide e si riscaldò a b. m. (Il medesimo risultato s'ottiene usando invece una mescolanza di 100 cc. di HCl e 100 cc. di HNO_3). Dopo pochi minuti avviene una vivace reazione e si deposita un olio rosso-giallastro. Allora si toglie dal b. m. e si aggiunge acqua. L'olio solidificatosi si lava con acqua e poi si fa cristallizzare più volte dall'alcool caldo. S'ottiene così una sostanza bianca cristallina fusibile a 143°. Questa, saponificata per ebollizione con HCl, dà un prodotto, che cristallizzato dall'alcool, si fonde a 62°. Il composto ottenuto fusibile a 143° è quindi identico alla 2-4-dicloro-acetanilide di Witt (1).

(1) A., *182*, 95.

Se invece si fa proseguire la reazione sopra descritta, e si riscalda sul b. m. finchè aggiungendo alcune gocce d'acqua alla soluzione si deposita un precipitato bianco, s'ottiene una sostanza che fatta cristallizzare dall'alcool raggiunge il punto di fusione 203°-204°. Saponificata dà un prodotto fusibile a 77°. Essa è dunque identica alla 2-4-6-tricloracetanilide di Beilstein e Kurbatow (¹).

Di più noi siamo riusciti a trasformare la 2-4-dicloracetanilide in 2-4-6-tricloracetanilide riscaldandola a b. m. con 1 p. di HCl e 3 p. di HNO_3.

b) Facendo reagire gr. 5 di acetanilide con 35 cc. di HBr e 8 cc. in di HNO_3 a b. m. dopo pochi minuti si ha vivace reazione e si deposita una sostanza solida giallognola che fatta cristallizzare nell'alcool s'ottiene in grossi aghi bianchi fusibili a 146°. Essa è dunque identica a 2-4-dibromacetanilide di Remmers (²).

II. *Orto-cloro-acetanilide.*

a) Gr. 3 di orto-cloro-acetanilide, fusibile a 87°-88°, si posero in un palloncino con un miscuglio di 30 cc. di HCl e 15 cc. di HNO_3: a freddo si scioglie. Appena posto il recipiente sul b. m. la soluzione si colora in rosso e s'intorbida leggermente. Poco dopo avviene vivace reazione e si deposita un olio rossastro, mentre il liquido sovrastante diventa limpido. Lasciando stare questa mescolanza sul b. m. avviene una più vivace reazione e la sostanza oleosa si va trasformando in una sostanza solida che si deposita in forma di scaglie bianche. Quando la reazione è terminata s'aggiunge acqua e così aumenta la quantità di sostanza solida. Si filtra e si lava. Si cristallizza nell'alcool bollente da cui per raffreddamento si deposita in scaglie lucenti, che, dopo due simili cristallizzazioni, presentarono il p. di f. 203° In tutte le sue proprietà essa è identica alla 2-4-6 tricloroacetanilide che si forma ancora per azione dell'acqua regia sull'acetanilide.

b) A gr. 3 di orto-cloro-acetanilide s'aggiunsero cc. 30 di HBr e 15 cc. di HNO_3. A freddo si scioglie mentre si formano delle goccioline oleose pesanti, la cui quantità aumenta appena si pone il recipiente sul b. m. Dopo pochi minuti ch'è sul b. m. avviene

(¹) A., *196*, 232.
(²) B., *7*, 348.

vivace reazione e si deposita al fondo un olio scuro. Allora s'aggiunge subito acqua (se si lascia stare qualche minuto di più sul b. m. si formano prodotti che sono difficilissimi a purificarsi). — Col raffreddamento si deposita un prodotto bianco cristallino, che fatto cristallizzare più volte in alcool raggiunge il punto di fusione costante 151°-152°.

Gr. 0,3967 di sostanza dettero cc. 20,7 di N misurati a 16° e 750 mm. Donde:

Calcolato per $C_8H_7ClBrNO$: N % 5,67; Trovato N % 6,02.

Essa è dunque identica alla 2-cloro-4bromo-acetanilide di Chattaway e Orton [1].

III. — *Meta-cloro-acetanilide.*

a) Gr. 3 di m-cloro-acetanilide furono posti con una mescolanza di cc. 30 di HCl e 9 cc. di HNO_3: a freddo non si scioglie completamente. Sul b. m. il liquido s'intorbida; comincia poco dopo una vivace reazione e si deposita un olio rossastro. Continuando a tenere il recipiente sul b. m. avviene una più vivace reazione e l'olio si trasforma in una sostanza bianca granulosa. Allora si aggiunge acqua; si filtra e si lava. Si cristallizza poi più volte in alcool caldo, da cui, per raffreddamento, si ottiene in aghetti bianchi fusibili a 187°-188°.

Gr. 0,3133 di sostanza dettero cc. 18,5 di N misurati a 15° e 757,5 mm. Donde:

Calcolato per $C_8H_7Cl_2NO$ N % 6,85; Trovato: N % 7,17.

Da questa determinazione se ne dovrebbe dedurre che s'è formata una dicloro-acetanilide. Il suo punto di fusione 187° è identico a quello della 3-5 dicloro-acetanilide: ma poichè abbiamo notato che per azione dell'acqua regia l'atomo di alogeno entra generalmente in posizione orto o para al gruppo NH . CO . CH_3, crediamo più probabile che il prodotto da noi ottenuto sia un isomero della 3-5 dicloracetanilide.

b) Sopra una parte di m-cloro-acetanilide si fa agire una mescolanza di 10 parti di HBr e tre parti di HNO_3: si scioglie a freddo, mentre si depositano delle goccioline oleose che aumentano quando si pone il recipiente sul b. m. Dopo ch'è avvenuta una vivace rea-

[1] B. 33, 2398.

zione s'aggiunge acqua; si deposita così una sostanza solida rossastra. Fatta cristallizzare in acido acetico al 60 % si deposita in aghetti fusibili a 105°-107°.

Gr. 0,3375 di sostanza dettero cc. 16 di N, misurati a 18°,5 e 763 mm. Donde: Calc. per $C_8H_7ClBrNO$: N % 5,63; trov.: N % 5,62.

È nota una 3-cloro-4-bromo acetanilide ottenuta da Wheeler e Valentine ([1]) fusibile a 125°. Il nostro prodotto fusibile a 105°-107 è dunque un isomero in cui l'atomo di Br occupa probabilmente la posizione 2.

IV. *Para-cloro-acetanilide.*

a) Gr. 6 di p-cloro-acetanilide furono messi a reagire con cc. 60 di HCl e cc. 30 di HNO_3: a freddo si scioglie completamente. Posta sul b. m. si colora poco a poco in rosso. Dopo pochi minuti avviene una vivace reazione; il liquido s'intorbida e dopo pochi istanti si deposita al fondo un olio rosso, mentre il liquido sovrastante diventa chiaro.

Dopo 10 minuti di permanenza sul b. m. avviene di nuovo una vivace reazione e l'olio rosso si trasforma in una sostanza solida bianca-granulosa. Allora s'aggiunge acqua, si filtra e si lava bene con acqua. Questa sostanza solida fatta cristallizzare più volte nell'alcool si fonde a 203°.

Per saponificazione dà una sostanza cristallina bianca, che fatta cristallizzare nell'alcool si fonde a 75°-77°.

La sostanza da noi ottenuta è quindi la medesima 2-4-6-tricloro-acetanilide che si può ottenere anche per azione dell'acqua regia sull'acetanilide e sulla 3-4-dicloro-acetanilide.

b) Gr. 3 di p cloro-acetanilide furono fatti reagire con una mescolanza di cc. 30 di HBr e cc. 9 di HNO_3: a freddo non si scioglie. Posto il recipiente sul b. m. avviene una vivace reazione; la p-cloro-acetanilide si scioglie e si deposita poi una sostanza oleosa. Aggiungendo allora acqua, l'olio diventa solido. Fatto cristallizzare nell'alcool si deposita in aghetti bianchi fusibili a 134°-136°. Molto probabilmente essa è quindi identica alla 4-cloro-2-bromoacetanilide ottenuta da Chattaway e Orton ([2]) che si fonde a 136°-137°.

([1]) Am., *22*, 273.
([2]) B., *33*, 2398.

V. *Meta-bromo-acetanilide.*

a) Gr. 6 di m-bromo-acetanilide fu trattata con un miscuglio di cc. 60 di HCl e cc. 30 di HNO_3: a freddo non si scioglie. Allora si pone sul b. m. dopo 10 minuti è tutta sciolta. Subito s'intorbida il liquido mentre si deposita un olio rossastro. Poco dopo avviene vivace reazione e l'olio rosso si trasforma in una sostanza bianca cristallina. Si aggiunge acqua, si filtra e si lava. Fatta cristallizzare nell'alcool si deposita in bellissimi aghi color carnicino, riuniti a ciuffo che si fonde a 194°-195°.

I. Gr. 0,3399 di sost. dettero cc. 15,3 di N misurati a 14° e 750,5 mm.

II. Gr. 0,2794 di sost. dettero cc 12,5 di N misurati a 14° e 775 mm.

III. Gr. 0,2784 di sost. dettero gr, 0,3458 di CO_2 e 0,0532 di H_2O.

Donde:

	Trovato			Calcolato per $C_8H_6Cl_2BrNO$
	I	II	III	
N %	5,20	5,20	—	4,94
C %	—	—	33,87	33,92
H %	—	—	2,12	2,12

Poichè per azione dell'acqua regia bromurata si forma la 3-4-6-tribromo-acetanilide è molto probabile che questo composto da noi ottenuto sia una 3-bromo-4-6-dicloro-acetanilide.

b) Gr. 5 di m-bromo-acetanilide furono mescolati a cc. 35 di HBr e cc. 10 di HNO_3: a freddo comincia a disciogliersi; posta sul b. m. si scioglie completamente. Avviene una vivace reazione e si deposita una sostanza solida giallastra che poi si discioglie di nuovo. In seguito avviene una reazione ancora più vivace e si deposita un'altra sostanza in scaglie bianche. S'aggiunge acqua e si filtra. La sostanza seccata è gr. 9. Fatta cristallizzare nell'alcool si deposita in aghetti bianchi splendenti fusibili a 188°-189°.

Gr. 0,2077 di sost. dettero cc. 7,2 di N misurati a 13° e 749,5 mm. Donde:

Calcolato per $C_8H_7Br_3NO$: N % 3,95; Trovato: N% 4,01.

Sciolta nell'alcool e fatta bollire con HCl conc. si ottiene una sostanza che fatta cristallizzare in alcool fonde a 80°, come la 2-4-5-tribromoanilina di Wheeler e Valentine (1).

(1) Am., *22*, 276,

La sostanza fusibile a 189° che abbiamo ottenuto per azione dell'acqua regia bromurata sulla m-bromo-acetanilide è dunque la 2-4-5-tribromo-acetanilide di Jackson e Galliwan (1).

VI. *Meta-nitro-acetanilide.*

Gr. 5 di m-nitroacetanilide furono mescolati con cc. 50 di HCl e cc. 30 di HNO_3: si scioglie a freddo. A b. m. il liquido s'intorbida, poi diventa limpido, mentre si deposita un olio rossastro. Allora si aggiunge acqua. Dopo alcuni giorni si raccoglie una una sostanza granulosa giallognola ch'è andata depositandosi poco a poco. Fatta cristallizzare nell'alcool si ebbe allo stato d'una polvere rosso mattone fusibile a circa 200°. Non c'è stato possibile averla allo stato di purezza: da alcune analisi fatte sembra che nella molecola sia entrato un gruppo NO_2 insieme ad un atomo di cloro e che il prodotto della reazione sia forse una cloro-dinitro-acetanilide.

VII. *Para-nitro-acetanilide.*

a) G. 5 di para-nitro-acetanilide si mescolano con cc. 30 di HNO_3 e cc. 15 di HCl: posto il recipiente sul b. m. si scioglie, mentre avviene una vivace reazione; poi si deposita una sostanza in scaglie splendenti. S'aggiunge acqua, si filtra e si lava. Il prodotto, ch'è gr. 3,5, si fa cristallizzare nell'alcool da cui si deposita in aghi prismatici fusibili a 139°-140°. Il medesimo prodotto s'ottiene usando cc. 50 di HCl e cc. 15 di HNO_3: Gr. 0,109 di sostanza dettero 12,5 di N, misurati a 16° e 765 mm. Donde:

Calcolato per $C_8H_7ClN_2O_3$: N °/° 13,05; trovato: N °/° 13,39.

Fatta bollire a ricadere con HCl al 15 °/° s'ottiene una sostanza che fatta cristallizzare in acido acetico al 20 °/° si deposita in aghetti gialli fusibili a 108°. La sostanza da noi ottenuta è quindi identica alla 2-cloro-4-nitro-acetanilide, già nota, fusibile a 139°-143°.

L'anilina corrispondente, pure già nota, si fonde a 105°-108°.

b) Gr. 4 di p-nitro-acetanilide furono fatti agire con cc. 40 di HBr e cc. 12 di HNO_3. A freddo non si scioglie. Posta sul b. m. avviene una vivace reazione, mentre la sostanza si discioglie. Poi comincia a depositarsi una sostanza in piccoli aghetti che dopo

(1) Am., *18*, 247.

pochi istanti si disciolgono nuovamente e nel fondo si deposita un olio rosso. Aggiungendo acqua quest'olio solidifica. Dopo alcuni giorni si raccoglie il prodotto e si fa cristallizzare dall'alcool: si ha così una polvere cristallina giallastra, fusibile a 115° circa. Non ci è riuscito per ora ad averla pura in modo da poterla analizzare.

VIII. *Acetil-orto-toluidina.*

a) Gr. 5 di acetil-o-toluidina furono mescolati con 50 cc. di HCl e 30 cc. di HNO_3: a freddo si scioglie completamente. La soluzione posta sul b. m. dopo 10 minuti circa, s'intorbida e si deposita una sostanza oleosa rossa. Allora s'aggiunge acqua: l'olio si condensa e si separa dal liquido una piccola quantità di cristalli bianchi. Fatto cristallizzare il prodotto da un miscuglio d'acqua e alcool con aggiunta di carbone animale, si deposita in cristalli bianchi fusibili a 155°-156°. Questa sostanza era stata già preparata da Verda, secondo il quale, essa è una dicloro-acetil-orto-toluidina. Fatta bollire con acido cloridrico al 15 °/₀ abbiamo ottenuto una sostanza che si fonde a 70° circa.

b) Su gr. 5 di acetil-o-toluidina si fa agire cc. 30 di HBr (d = 1,38) e cc. 15 di HNO_3: a freddo si discioglie completamente; si lascia stare 10 minuti sul b. m. e poi si aggiunge acqua. Si ha così un precipitato giallastro che fatto cristallizzare nell'alcool si deposita in cristalli fusibili a 155°-156°.

Gr. 0,777 di sostanza dettero cc. 4,3 di N misurati a 14° e 765 mm. Donde:

Calcolato per $C_9H_{10}BrNO$: N °/₀ 6,14; trovato: N °/₀ 6,53.

Questa sostanza, ch'era stata già preparata da Verda, è identica alla 5-bromo-acetil-2-toluidina di Wroblewscki (1), ciò che abbiamo potuto confermare saponificando il gruppo acetilico. Fatta bollire la sostanza con HCl si saponifica l'acetile unito all'NH e si ottiene per aggiunta di NH_3 una sostanza oleosa che a freddo solidifica. Fatta cristallizzare in alcool con carbone animale si deposita in scaglie di colore bianco-sporco fusibili a 90° circa come la 5-bromo-o-toluidina già nota.

(1) A., *163*, 162.

IX. *Acetil-para-toluidina.*

a) Gr. 5 di acetil-p-toluidina si mescolano con 50 cc. di HCl e 30 di HNO_3: si scioglie a freddo. Appena posta sul b. m. la soluzione s'intorbida e va depositandosi un olio rossastro. Aggiungendo acqua l'olio solidifica: fatto cristallizzare dall'alcool s'ottengono cristalli fusibili a 178°-180°. (Se si usa una mescolanza di 30 cc. di HNO_3 e 15 d'HCl si ottiene una sostanza differente molto difficile a purificarsi).

I. Gr. 0,1712 di sostanza dettero cc. 8,5 di N, a 15° e 764,5 mm.

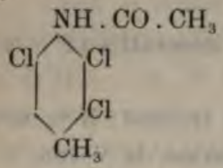
II. Gr. 0,1318 di sostanza dettero cc. 6,5 di N, a 15° e 763 mm.

III. Gr. 0,1268 di sostanza dettero cc. gr. 0,2127 di AgCl.

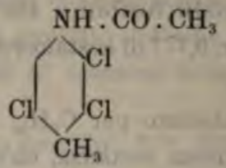
IV. Gr. 0,2885 di sostanza dettero gr. 0,4500 di CO_2 e gr. 0,1050 di H_2O. Donde:

	Trovato				Calcolato per
	I	II	III	IV	$C_9H_8Cl_3NO$
N %	5,82	5,77	—	—	5,54
Cl %	—	—	41,49	—	42,17
C %	—	—	—	42,54	42,77
H %	—	—	—	4,04	3,16

Per questa tricloro-acetil-p-toluidina, ancora incognita è possibile quindi una delle due formule:



oppure



Fatta bollire con HCl al 15 % e poi aggiungendo NH_3 s'ottiene un prodotto ch'è un miscuglio della sostanza inalterata e del prodotto della saponificazione. Trattando questo miscuglio con ligroina, l'acetilderivato resta indisciolto, mentre l'ammina saponificata cristallizza per evaporamento della ligroina in cristalli giallognoli fusibili a 64° circa.

b) Gr. 5 di acetil-p-toluidina si mescolano con cc. 50 di HBr a 15 cc. di HNO_3: a freddo non si scioglie. Posta sul b. m. si discioglie poco a poco, mentre va depositandosi un olio rossastro, la cui quantità aumenta quando avviene una vivace reazione. Ag-

giungendo acqua l'olio solidifica. Fatto cristallizzare nell'alcool o nell'acido acetico si ottengono cristalli fusibili a 170° circa.

Gr. 0,4824 di sostanza dettero cc. 19,5 di N misurati a 20° e 763 mm. Donde per cento:

Calcolato per $C_9H_8Br_2ON$: N 4,55; trovato: N 4,61.

Si tratta dunque di una dibromo-acetil-para-toluidina nella quale probabilmente i due atomi di bromo occupano le posizioni 2 e 6

X. *Acetil-meta-xilidina.*

a) Gr. 5 di acetil-m-xilidina si mescolano con 50 cc. di HCl e 25 cc. di HNO_3: a freddo si scioglie lentamente, indi comincia a depositarsi una sostanza solida che si discioglie di nuovo appena si pone il recipiente sul b. m. Dopo qualche minuto di riscaldamento sul b. m. si deposita una sostanza oleosa che diventa solida quando è cessata la vivace reazione. Si aggiunge acqua e il prodotto si fa cristallizzare da una mescolanza di 2 p. d'alcool e una d'acqua: si deposita in aghe ti bianchi fusibili a 190°-192°.

I. Gr. 0,2363 di sost. dettero cc. 11,5 di N misurati a 14° e 754 mm.

II. Gr. 0,1398 di sostanza dettero gr. 0,224 di AgCl.

III. 0,3069 di sost. dettero gr. 0,5044 di CO_2 e gr. 0,1135 di H_2O.

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	$C_{10}H_{10}Cl_3NO$
N %	5,65	—	—	5,25
Cl %	—	39,63	—	39,96
C %	—	—	44 61	45,02
H %	—	—	4,01	3,75

Questa sostanza è dunque una 3-5-6-tricloro-acetil-m-xilidina. Fatta bollire con acido cloridrico al 15 % si ottiene un prodotto che cristallizzato dall'alcool si ha in aghetti bianchi fusibili a 203°: ed è probabilmente la tricloro-m-xilidina corrispondente.

b) Gr. 5 di acetil-m-xilidina sono fatti agire con cc. 50 di HBr e cc. 15 di HNO_3: a freddo si scioglie in parte; poco dopo si deposita una grande quantità di sostanza solida di color bianco-sporco. Appena si pone il recipiente sul b. m. questa sostanza si discioglie. Avviene quindi vivace reazione e si deposita una sostanza granulosa giallastra. S'aggiunge acqua, si filtra e si lava bene con acqua. Fatta cristallizzare nell'alcool si fonde a 246°-248°.

I. Gr. 0,4134 di sost. dettero cc. 13 di N misurati 23° e 758 mm.
II. Gr. 0,1722 di sost. de ero gr. 0,2402 di AgBr. Donde:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{10}H_{10}Br_3NO$
N °/₀	3,51	—	3,50
Br °/₀	—	59,51	60,00

Questa sostanza è dunque una 3 5-6 tribromo-acetil-m-xilidina.

XI. *Acetil-α-naftilammina.*

a) Gr. 10 di acetil-α-naftilammina furono mescolati con 100 cc. di HCl e 30 cc. di HNO_3.

Appena si pone la bevuta sul b. m. si scioglie: poco dopo avviene vivace reazione e si deposita un olio rossastro. Per aggiunta d'acqua l'olio solidifica e si separa dal liquido altra sostanza solida rossastra. Fatta cristallizzare nell'alcool con aggiunta di carbone animale raggiunge il punto di fusione 219°.

Gr. 0.1277 di sost. dettero cc. 11,5 di N misurati a 14° e 765 mm. Donde:

Calcolato per $C_{12}H_9ClN_2O_3$: N °/₀ 10.58; trovato: N °/₀ 10,92

Questa sostanza era stata già preparata da Verda.

Sulla posizione che il gruppo NO_2 e il Cl occupano nella molecola nulla di sicuro possiamo dire per ora: ulteriori ricerche ci potranno forse permettere di stabilirlo.

Fatta bollire con HCl al 15 °/₀ si saponifica parzialmente. È meglio prima disciogliere la sostanza in poco alcool e poi far bollire con HCl conc. Il prodotto della reazione fatto cristallizzare in alcool si deposita in aghetti gialli fusibili a 230° circa.

Gr. 0,211 di sost. dettero cc. 14,3 di N misurati a 14° e 745 mm. Donde:

Calcolato per $C_{10}H_7ClN_2O_2$: N °/₀ 12,58; trovato: N °/₀ 13,20

b) Facendo reagire l'acetil-α-naftilammina con HBr e HNO_3 ottenemmo lo stesso prodotto fusibile a 221° che Verda aveva già preparato e che disse essere identico alla 3-8-dibromo-acetil-α-naftilammina di Meldola [1].

[1] Soc., *47*, 514.

XII. *Acetil-β-naftilammina.*

a) Facendo agire cc. 20 di HCl e cc. 6 di HNO_3 sopra 2 gr. di acetil-β-naftilammina si forma un prodotto oleoso rosso che per aggiunta d'acqua diviene solido. Non ci è riuscito per ora di purificarlo in maniera da poterlo analizzare.

b) Gr. 9 di acetil-β-naftilammina si mescolano con cc. 20 di HBr e cc. 6 di HNO_3. Non si scioglie a freddo. Posta la mescolanza sul b. m. si va depositando un olio rossastro che diviene solido quando s'aggiunge acqua. Fatto cristallizzare nell'alcool o nell'acido acetico si deposita in aghetti bianco sporchi fusibili a 250° con decomposizione.

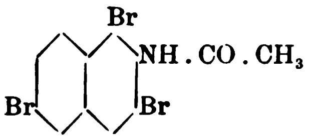
Gr. 0,3476 di sost. dettero cc. 10,5 di N misurati a 23° e 763 mm.

II. Gr. 0,154 di sost. dettero gr. 0,204 di AgBr.

III. Gr. 0,2616 di sostanza dettero gr. 0,3268 di CO_2 e gr. 0,045 di H_2O. Donde:

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	$C_{12}H_8Br_3NO$
N %	3,38	—	—	3,31
Br %	—	56,36	—	56,87
C %	—	—	34,06	34,12
H %	—	—	1,89	1,87

Fatta bollire la sua soluzione alcoolica con HCl conc. s'ottiene una sostanza che fatta cristallizzare in alcool si fonde a 125°. È nota una 1-3-6 tribromo-acetil-β-naftilammina



fusibile a 250° come la tribromo-acetil-β-naftilammina da noi ottenuta. Però alla nostra sostanza devesi probabilmente assegnare una formula differente perchè il prodotto della saponificazione si fonde a 125°, mentre la 1-3-6-tribromo-β-naftilammina di Claus e Philipson [1] si fonde a 143.

[1] I. pr. Ch., (2) *43*, 56.

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

Studio sulla formazione delle ossime.

Nota di UGO GRASSI.

(Giunta l'8 aprile 1908).

Scopo delle presenti ricerche intraprese per consiglio del Prof. Angeli fu lo studio del processo di formazione delle ossime limitatamente, per ora, alla formazione della ossima del mentone, ed alla ripartizione della idrossilammina tra un chetone non otticamente attivo ed il mentone.

§ 1. *Studio della formazione della ossima del mentone.* — Il mentone ($C_{10}H_{18}O$) è conosciuto sotto due forme: l-mentone sinistrogiro e d-mentone destrogiro; il primo fu preparato da Beckmann (¹) perfezionando un metodo già dato da Moriya (²) mediante la ossidazione del mentolo ($C_{10}H_{20}O$) con acido solforico e bicromato potassico; assogettando il mentone così preparato alla azione catalitica dell'acido solforico lo stesso Beckmann ottenne il d-mentone dotato di potere rotatorio destrogiro.

Il l-mentone dà una ossima ($C_{10}H_{18}:NOH$) ben cristallizzabile; il d-mentone una ossima oleosa non cristallizzabile; ciò che indica come molto probabile che quest'ultima sia una mescolanza di due isomeri.

Il passaggio dal mentone sinistro a quello destro fu oggetto di un esteso corso di ricerche per parte di Tubandt (³) il quale ha messo in chiaro come la suddetta inversione sia favorita cataliticamente tanto dagli ioni $H^{\cdot}$ come da quelli HO'; e che l'azione catalitica degli ioni $H^{\cdot}$ è assai più cospicua in soluzioni di alcool assoluto che non in quella di alcool acquoso.

Le ossime conosciute dal mentone sono tre:

Quella derivata dal mentone sinistrogiro avente un potere rotatorio specifico $[\alpha]_D^{20} =$

— 42°,51 in soluz. alcool. al 10 % in peso di ossima
— 41°,97 » » 20 % » »

Quella derivata del mentone destrogiro avente un potere rotatorio $[\alpha]_D^{20} =$

(¹) Lieb. Ann., 250°, pag. 327 (1888).
(²) J. of. Chem. Soc., 39°, 77 (1881).
(³) Lieb. Ann., 339°, p. 41 (1904); 354°, p. 259 (1907).

— 4°,85 in soluz. alcool. al 10 % in peso di ossima

— 9°,21 » » 20 % » »

Si hanno infine i derivati analoghi ricavati dal mentone ottenuto per riduzione dal pulegone ([1]).

Studiai dapprima la formazione della l-mentonossima dal l-mentone e dalla idrossilammina libera.

Il mentone fu da me preparato secondo le indicazioni di Beckmann e nel corso delle esperienze fu di tanto in tanto controllato il suo potere rotatorio per accertare se esso non si fosse invertito.

Il potere rotatorio specifico di due preparati distinti (riferito al peso specifico del mentone = 0.896) mi risultò uguale a 28°,48: di fronte ad un potere rotatorio teorico di 28°,18; e quello di una soluzione di alcool al 95 % ad una concentrazione del 10 % di mentone mi risultò uguale a 25°,30 di fronte ad un potere rotatorio di 24°,83 osservato da Tubandt.

Il mentone da me preparato conteneva molto probabilmente l'uno od il due per cento di mentolo non ossidato.

Preparai le soluzioni di idrossilammina in alcool acquoso aggiungendo a soluzioni alcooliche-acquose di cloridrato di idrossilammina la quantità calcolata di una soluzione alcoolica di idrato sodico per studiare la formazione della ossima aggiunsi a queste soluzioni l'equivalente di mentone portando rapidamente a volume con acqua o l alcool a seconda del tenore finale in acqua che volevo raggiungere.

Le soluzioni di idrossilammina in alcool assoluto furono da me preparate sciogliendo una data quantità di $H_2NOH.HCl$ in alcool assoluto scaldando a bagno-maria con refrigerante a ricadere chiuso con tubo a cloruro di calcio, aggiungendo poi, dopo raffreddamento, la quantità calcolata di sodio sciolto in alcool assoluto, e separando per filtrazione il cloruro sodico.

Per farmi un criterio del grado al quale era proceduta la formazione della ossima, osservavo il potere rotatorio delle soluzioni attraverso ad un tubo polarimetrico lungo 40 cm.; esso era fornito di un manicotto entro al quale circolava (spinta da una piccola turbina) l'acqua di un ampio termostato regolato elettricamente al

([1]) Beckmann, Lieb. Ann., 262°, pag. 25 (1891). Martin, Ann. de Chimie et de Physique.

mezzo decimo di grado: volendo realizzare delle temperature basse usavo l'acqua potabile la cui temperatura non si manteneva certo molto costante in lunghi intervalli di tempo, ma oscillava solo di qualche decimo di grado nel corso di due o tre ore.

I risultati delle mie osservazioni sono raccolti qui sotto:

Le soluzioni contenevano tutte in 100 cm³ gr. 0,52 di H_2NOH; gr. 2,50 di $C_{10}H_{18}O$.

Ad esse compete una rotazione $\delta = 2°,50$ calc. per il *mentone*.
$\delta = 4°,51$ » » la *ossima*.

N. 1 (32 gr. acqua in 100 cm³) T = 23°,0

t = tempo	δ = lett. al polarimetro	t	δ
0	--	15'	2°,43
4'	1°,47	20'	2°,50
5'	1°,53	25'	2°,50
6'	2°,07	85'	2°,50
10'	2°,33	24h	2°,50

N. 2 (gr. 36 acqua in 100 cm³) T = 35°

t	δ	t	δ
0	—	10'	2°,43
2	1°,50	25'	2°,43
3'	1°,80	24h	2°,43
5'	1°,97		
7'	2°,33		

N. 3 (18 gr. acqua in 100 cm³) T = 35°

t	δ	t	δ
0	—	90'	2°,80
30'	2°,77	24h	3°,77
60'	2°,02		

N. 4 (gr. 10 acqua in 100 cm³) T = 36°

t	δ
0	—
63'	3°,06

N. 5 (6 gr. acqua in 100 cm³) T = 8°,5

t	δ	t	δ
0	-	30'	2°,38
3'	2°,00	90'	2°,50
5'	2°,30	300'	5°,83
10'	2°,35	24h	4°,2

N. 6 (6 gr. acqua in 100 cm³) T = 35°

t	δ	t	δ
0	--	70'	4°,56
8'	2°,83	135'	4°,68
15'	3°,46	1260'	5°,13
30'	3°,96		

N. 7 alcool assoluto T = 35°

t	δ	t	δ
0	—	185'	4°,49
10'	3°,53	430'	4°,61
25'	4°,20	23h	4°,91
45'	4°,24	47h	4°,93

I valori finali osservati in queste esperienze ci permettono di ricavare il risultato che la formazione della ossima del mentone non solo è favorita da un aumento della temperatura ma ancora dal tenore in alcool delle soluzioni.

Le esperienze N. 1-2-3 mostrano poi che in principio anzichè aversi un angolo di rotazione superiore in valore assoluto a quello relativo al mentone contenuto in soluzione (come avrebbe dovuto succedere per la formazione di ossima) si ha una notevole diminuzione di esso.

Di una inversione del mentone non sembra qui il caso di parlare; le soluzioni erano perfettamente neutre alla laccamuffa ed alla fenolftaleina ed il tenore di alcool era troppo debole perchè si possa ammettere una così rapida inversione. Dalle misure di Tubandt risulta in fatti che l'azione catalitica degli ioni H· è abbassata enormemente da piccole traccie di acqua tanto da aversi per le costanti di inversione i valori segnati qui sotto:

Acqua 0,05 %	10 %	20 %	30 %
K = 0,0064	K = 0,000015	K = 0,000010	K = 0,0000088

Resta la ipotesi di un composto intermedio; assai probabilmente del semplice composto di addizione analogo a quello dei bisolfati ed ancor meglio analogo a quello dell'ammoniaca con le aldeidi. Da questo composto (che dovrebbe avere un potere rotatorio inferiore a quello del mentone) si passa alla ossima con una disidratazione che può essere favorita tanto dall'alcool, quanto da un aumento di temperatura.

Nelle esperienze N. 6 e 7 si nota poi il fatto singolare che il potere rotatorio finale è un po' superiore a quello che si calcolerebbe per la ossima in base ai valori osservati per la stessa dal Beckmann.

Per seguire più davvicino la azione disidratante del mezzo studiai infine anche la formazione della ossima della canfora in alcool assoluto.

La canfora ha un potere rotatorio $[\alpha] = +44,22$ e la sua ossima il potere rotatorio $[\alpha] = -41^0,38$. Quest'ultima non si ottiene molto facilmente. Essa si prepara generalmente, o scaldando lungamente, ciò che porta senza dubbio anche ad una alterazione della idrossilammina, o in soluzione fortemente alcalina; quest'ultimo metodo sembra il più adatto e più rapido.

Peraltro anche in soluzione neutra a 35° la formazione della ossima della canfora procede in maniera sensibilissima quando si adoperi come mezzo solvente l'alcool assoluto.

Difatti aggiungendo della canfora ad una soluzione di idrossilammina in alcool assoluto e tenendo nel termostato a 35° osservai un potere rotatorio variante progressivamente fino a diventare decisamente negativo nell'intervallo di tre giorni. Aggiungendo all'alcool assoluto del solfato di sodio anidro e tenendo continuamente agitata la soluzione, la formazione della ossima procede (almeno nei primi tempi nei quali si è seguita la reazione) in maniera notevolmente più rapida.

I risultati di queste misure sono raccolti qui sotto:

Alcool assoluto.

T = 35° Canfora gr. 5,8 % ; H_2NOH gr. 2,6 in 100 cm³

t = tempo	δ = lett. al polarimetro	t	δ
0	—	40h,0	+ 2,60
15'	+ 10°,33	64h,0	— 0,47
60'	+ 9°,75	112h,0	— 0,80
15h,5	+ 7°,65		

Alcool assoluto in contatto con Na_2SO_4.

T = 35° Canfora gr. 5,8 ; H_2NOH gr 2,6 in 100 cm³

t = 0	—	t = 15h,5	6°,57

La canfora presenta sul mentone il vantaggio, che non subendo essa modificazioni analoghe a quella della inversione, la formazione della sua ossima potrà essere studiata anche a temperature relativamente elevate.

Per le medesime ragioni si potrà studiare poi anche la influenza degli ioni H e l OH sulla formazione della ossima della canfora. Da misure recenti sembra che tale studio sia molto promettente e permetta in certa maniera di spiegare più intimamente il meccanismo di formazione delle ossime.

Barrett e Lapworth infatti (1) studiando la formazione della acetossima hanno trovato che l'aggiunta di NaOH produce un acce-

(1) Proceedings Chem. Soc., *23*, 307, 1907; C. R., 1907, II, 907.

leramento; anche HCl aumenta la velocità di formazione fino che ad una concentrazione mezzo molecolare la velocità è quintuplicata. Con concentrazioni più forti la velocità rimane pressochè costante. Da questi risultati i suddetti autori concludono che non è molto verosimile la spiegazione data da Acree e Johnson [1] intorno alla formazione della ossima mediante la unione del gruppo idrossilico con il gruppo carbonilico come per un corpo neutro; difatti si uniscono al carbonio del gruppo carbonilico solo gruppi negativi; Barrett e Lapworth proporrebbero invece la seguente spiegazione. Gli H-ioni forniti per idrolisi del cloridrato di idrossilammina formano con l'acetone un ione complesso che porterebbe alla ossima mediante il seguente schema:

$$(CH_3)_2CO + H^{\cdot} \rightleftarrows (CH_3)_2C\langle^{OH} \quad ;$$

$$(CH_3)_2C\langle^{OH} + NH_2OH \rightleftarrows (CH_3)_2C\langle^{OH}_{NH_2.OH^{\cdot}}$$

§ 2. Intorno alla avidità dei diversi chetoni per la idrossilammina a 0° ed in soluzione acquosa si hanno già delle misure.

Petrenko-Kitschenko [2] e scolari e lo Stewart [3] hanno studiato la velocità di formazione delle ossime, degli idrazoni, e dei semicarbazoni. Le aldeidi reagiscono più prontamente dei chetoni ed i chetoni ciclici (esclusi i derivati del trimetilene) reagiscono più prontamente di quelli a catena aperta.

Titolando la idrossilammina libera (la decompone con iodio e titola poi l'iodio in eccesso) lo Stewart ne inferì che a 0° i chetoni da lui studiati si univano solo parzialmente alla idrossilammina e che la percentuale di chetone entrata dopo 40 minuti a costituire la ossima era quella data dal seguente prospetto:

Acetone 50,1 %; metiletilchetone 39,2 %;
metilpropilchetone 41,2 %; pinakolina 24,5 %

Per studiare la distribuzione della idrossilammina tra due che-

(1) C. R., 1907, II, 1889.
(2) Ber., *34*, 1699, 1702, (1901); L. A. *341*, 150 (1905); C. R., 1903, I, 1129; C. R., 1903, II, 491; C. R., 1903, II, 492; Ber., *39*, 1452 (1906); C. R. 1907, I, 331.
(3) Journ. of the Chem. Soc. (1905), 185, 410.

toni ho scelto una soluzione di alcool al 94 % e la temperatura di 35°.

Ho poi condotto la esperienza in tre maniere distinte:

1° partendo dalla ossima del mentone ed introducendo nella soluzione uno dei seguenti chetoni: *acetone, metilpropilchetone, benzoilacetone*;

2° introducendo in una soluzione di *acetossima* o di *metiletilchetossima* o di *pinakolinossima* il mentone;

3° introducendo in una soluzione di idrossilammina una mescolanza di acetone e di mentone;

I risultati ottenuti sono raccolti qui sotto.

I.

Soluzione in alcool al 94 %

contenente in 100 cm³ gr. 2,74 di *mentonossima*; T = 35°

Rotazione calcolata per la mentonossima 4°,51

» » il mentone 2°,50

Esperienza N. 8

con 4 cm³ di *acetone* in 100 cm³ della sudd. soluzione

Rotazione dopo 24h = 4°,66

Esperienza N. 9 con 6 cm³ di *metilpropilchetone*

Rotazione dopo 24h = 4°,66

Esperienza N. 10 con gr. 3 di *benzoilacetone*

Rotazione dopo 34h = 4,63

II.

Soluzione in alcool al 94 %

contenenti in 100 cm³ gr. 2,50 di *mentone*; T = 35°

Esperienza N. 11

gr. 1,5 di *acetossima* in 100 cm³ della soluz. di *mentone*; T = 35°

Rotazione dopo 6 ore = 2,60

Esperienza N. 12 con 1 cm³ di *metiletilchetossima*

Rotazione dopo 6 ore = 2°,50

Esperienza N. 13 con gr. 5,0 di *pinakolinossima*

Rotazione dopo 24 ore = 2°,53

III.

Soluz. di alcool al 94 $^0/_0$ contenente in 100 cm^3 gr. 0,52 di H_2NOH

mentone gr. 2,5 + *acetone* gr. 0,92

Rotazione dopo 30' = 2°,43

» » 60' = 2°,46

» » 6^h = 2°,45

La ultima esperienza mostra che indubbiamente l'acetone alla temperatura di 35° è più avido per la idrossilammina che non il mentone; si dovrebbe aspettarsi quindi che l'acetone togliesse rapidamente la idrossilammina alla mentonossima; ma la esperienza N. 8 nella quale anzi l'acetone fu messo in forte eccesso non lascia alcun dubbio sulla inattendibilità di tale idea almeno per soluzioni neutre.

Piuttosto si rileva (Esp. N. 13) che anche le ossime che come quella della pinakolina sono da considerarsi per le misure di Stewart tra le più deboli resistono (una volta formate) energicamente alla azione degli altri chetoni.

Non vi è contraddizione tra le mie esperienze e quelle di Stewart: egli a 0° trovò che la formazione della maggior parte delle ossime da lui studiate non procede in modo completo; io trovo invece che a 35° ed in solvente alcoolico la formazione delle sue ossime (fino alla pinakolinossima) procede in maniera completa mentre la ossima del mentone in solventi molto acquosi procede in modo incompleto; e solo in alcool al 94 $^0/_0$ procede in modo completo ma con velocità incomparabilmente minore di quella dell'acetone.

Non ho poi creduto prudente di tentare esperienze a temperature più elevate perchè il fatto noto della inversione del mentone avrebbe reso poco attendibili le mie osservazioni.

I risultati delle mie ricerche possono così riassumersi:

La formazione della ossima del mentone a 35° non avviene in maniera completa nelle soluzioni alcooliche a basso tenore di alcool; è favorita da un aumento di temperatura da una diminuzione della percentuale di acqua.

È probabile che il composto di addizione $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\! > C < \!\! \begin{matrix} OH \\ H.NOH \end{matrix}$ sia

stabile (come notoriamente quello del cloralio) a basse temperature ed in soluzioni acquose abbia un potere rotatorio inferiore a quello della ossima.

Le ossime del mentone, dell'acetone, del metiletilchetone, e della pinakolina, si formano in maniera completa a 35° nell'alcool al 94 %.

Nelle stesse condizioni l'acetone è incomparabilmente più avido per idrossilammina che non il mentone.

Fra i chetoni suddetti anche quelli più avidi per la idrossilammina non riescono alle temperature studiate a levarla alle ossime di quelli meno avidi. Ossia le ossime una volta formate non cedono che con grande difficoltà la loro idrossilammina.

Queste ricerche vanno proseguite ed estese in questo doppio senso:

Primo con lo studio della formazione di ossime di altri chetoni attivi, secondo con lo studio della formazione dei composti analoghi della idrazina e della semicarbazide con i chetoni.

È infine mia intenzione di vedere se l'acido piruvico [1] che ha la doppia funzione chetonica ed acida sia capace di levare la idrossilammina alla mentonossima; il gruppo acido dovrebbe agire sulla mentonossima da idrolizzante e cedere poi la idrossilammina al gruppo carbossilico.

Ringrazio il Prof. Angeli dei consigli preziosi datimi in questo lavoro.

[1] Durante la preparazione delle bozze ho fatto intorno a ciò un saggio orientativo che ebbe buon esito. Una soluzione contenente gr 1,72 % di ossima del mentone e cm³ 0,7 di acido piruvico ha un potere rotatorio iniziale di 3°,6 che dopo 5 ore si abbassa a 3°,5 per diventare dopo tre giorni 2°,8 e dopo giorni infine 1°,6. Anche in questo caso peraltro la reazione va evidentemente in maniera lentissima.

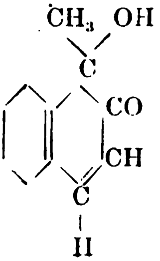
Laboratorio di Fisica dell'Istituto Superiore di Firenze.

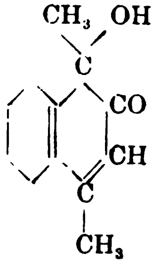
Azione dell'acido nitrico sulla desmotroposantonina.

Nota di G. BARGELLINI e V. DACONTO.

(*Giunta l'8 aprile 1908*).

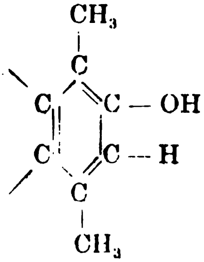
È noto che il 1-metil-2-naftolo e il 1-4-dimetil-2-naftolo per ossidazione con acido cromico in soluzione acetica si trasformano nei corrispondenti chinoli (¹)





che si possono ancora avere dai chinitroli che si ottengono per azione dell'acido nitroso sui naftoli medesimi.

Poichè nelle desmotroposantonine e negli acidi santonosi sembra che sia contenuto il medesimo anello



che è nel dimetilnaftolo, ci sembrò interessante studiare se anche da essi si potessero ottenere composti del tipo chinolico. Tentammo perciò di ossidare la desmotroposantonina con acido cromico nelle stesse condizioni nelle quali era stata compiuta la trasformazione del metilnaftolo e del dimetilnaftolo nei chinoli corrispondenti. In verità potemmo ottenere una sostanza che con fenilidrazina in soluzione acetica diluita dava un prodotto insolubile rosso, ma in quantità tanto piccola che ci è stato impossibile per ora farne lo

(¹) Gazz. chim. ital., 37 (II) pagg. 400-410.

studio. Ulteriori ricerche potranno decidere se questo prodotto di ossidazione della desmotroposantonina con acido cromico sia il chinolo ad essa corrispondente.

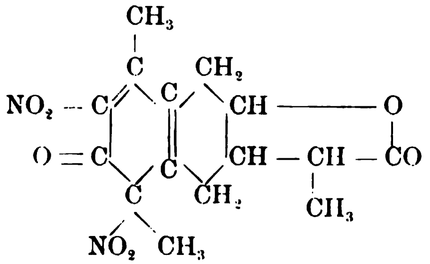
Più ricco di risultati fu lo studio dell'azione dell'acido nitrico sulla desmotroposantonina, azione che, come è noto, può condurre egualmente alla formazione di chinoli. Questo studio era già stato incominciato da Andreocci (1) il quale ottenne tre prodotti che descrisse però incompletamente e dei quali non dette con esattezza neppure le condizioni per prepararli.

Facendo agire l'acido nitrico (d = 1,25) sulla desmotroposantonina e raffreddando con ghiaccio, Andreocci disse di aver ottenuto un composto giallo fusibile a 190°-191°, l'analisi del quale gli dette numeri concordanti colla formula di una nitrodesmotroposantonina. Noi cercammo di preparare di nuovo questo composto e vedemmo che, operando nelle condizioni descritte da Andreocci, non si forma subito la nitro-desmotroposantonina, ma si ha invece un composto bianco fusibile con decomposizione verso 120° il quale ha un comportamento simile a quello dei chinitroli. Colla massima facilità si decompone per dare origine, secondo le condizioni, all'uno o all'altro dei tre composti di Andreocci: cogli alcali, coll'acqua, coll'alcool, ecc., dà la nitro-desmotroposantonina (2) di Andreocci; scaldato con acido nitrico diluito dà il composto $C_{15}H_{17}O_6N$ che, come diremo in seguito, deve esser considerato come un nitro-chinolo. Inoltre in ambedue queste decomposizioni sempre si forma contemporaneamente una sostanza gialla che dà origine ad un fenilidrazone.

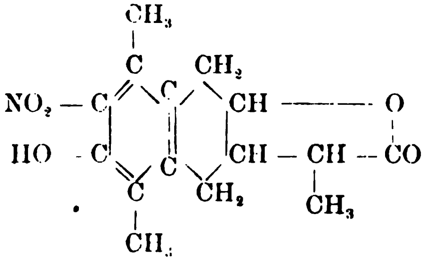
Questo molteplice comportamento del composto fusibile con decomposizione a 120° circa e il suo alto contenuto in azoto, assai vicino alla formula $C_{15}H_{16}N_2O_7$, rendono probabile la supposizione che esso sia un nitro-chinitrolo al quale (prendendo a base la formula generalmente ammessa per la desmotroposantonina) si potrebbe assegnare la formula

(1) Andreocci, Rend. Acc. Lincei, serie V, vol. V, pag. 309.

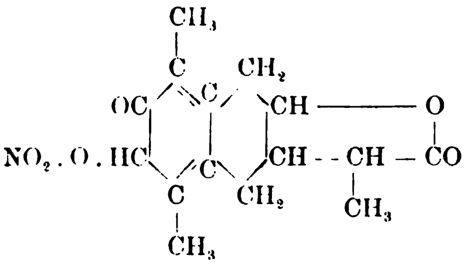
(2) Probabilmente Andreocci purificò il prodotto greggio della reazione cogli alcali o per cristallizzazione nell'alcool senza accorgersi di aver fra le mani un prodotto intermedio che in tal modo trasformava in nitro-desmotroposantonina.



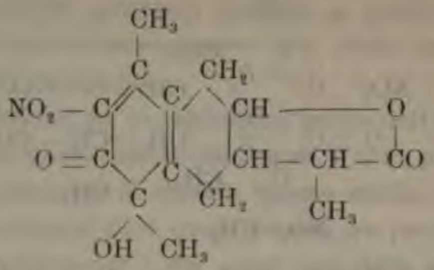
La nitro-desmotroposantonina, che da esso si ottiene, avrebbe allora la formula seguente, assegnatale già da Andreocci



Andreocci descrisse ancora un secondo prodotto ottenuto, disse, facendo agire l'acido nitrico diluito a caldo oppure l'acido nitrico (d = 1,40) alla temperatura ordinaria sulla desmotroposantonina. Dopo mol i tentativi abbiamo ritrovate le condizioni migliori per preparare di nuovo questa sostanza che si fonde a 237°-240° decomponendosi. A questo prodo to Andreocci assegnò con r'serva la formula



e fece notare che era p obabile che esso si formasse per un processo analogo a quello con cui si passa dal dimetilnaftolo al cosidetto ossidimetilnaftolo. Noi crediamo più probabile che questo composto sia un nitrochinolo della formula



più in accordo con la sua maniera di formazione dal nitrochinitrolo e col suo comportamento. Come fanno generalmente i chinoli dà l'acetilderivato ma non l'etere metilico. Inoltre come i chinoli, si trasforma per riduzione nel fenolo corrispondente, la nitro-desmotroposantonina.

Una terza sostanza fusibile a 145° si forma, secondo Andreocci, in quantità predominante per azione di una quantità limitata di acido nitrico a caldo sulla demotroposantonina e dà colla fenilidrazina un idrazone di color arancio.

Abbiamo cercato di ripreparare ancora questa sostanza, ma per ora non ci è riuscito ad averla pura. Abbiamo notato che si forma sempre in piccola quantità quando il nitrochinitrolo si decompone: essendo molto solubile nell'acido acetico e nell'alcool, resta nelle acque madri della nitro-desmotroposantonina o del nitrochinolo. Da queste acque madri abbiamo potuto ottenere il bellissimo fenilidrazone che all'analisi però non ci ha dato per ora risultati decisivi.

Se questa sostanza fusibile a 145°, secondo Andreocci, sia un metilenchinone oppure uno speciale prodotto di trasformazione, dovrà esser deciso da ulteriori ricerche.

PARTE SPERIMENTALE.

Nitro-chinitrolo. — Quando si tratta a freddo la desmotroposantonina con HNO_3 (d = 1,23) si forma sempre il nitro-chinitrolo.

Le condizioni migliori per prepararlo sono queste: a gr. 10 di desmotroposantonina si aggiungono 150 cc. di HNO_3 (d = 1,23) e si agita a temperatura ordinaria oppure raffreddando con ghiaccio (in questo caso la trasformazione è molto più lenta). Poco a poco gli aghetti della desmotroposantonina si trasformano in una polvere bianca amorfa. È bene mantenere la mescolanza a freddo più

che è possibile perchè tende a riscaldarsi spontaneamente e nel riscaldamento (più presto se si mette il recipiente sul bagnomaria) la polvere va sciogliendosi con sviluppo di vapori rossi. Qnando gli aghetti della desmotroposantonina non sono più visibili (a temperatura ordinaria dopo circa mezz'ora) si aggiunge acqua e si filtra rapidamente alla pompa lavando con acqua fredda acida per HNO_3. Poichè questo composto, come tutti i chinitroli, si decompone colla massima facilità, non potemmo purificarlo per cristallizzazione. Perciò fu sottoposto all'analisi il prodotto greggio dopo averlo lavato bene con HNO_3 diluito e seccato nel vuoto su calce.

Gr. 0.278 di sostanza dettero c.c. 20,5 di N misurati a 24° e 758 mm. Donde per cento

Calcolato per $C_{15}H_{16}O_7N_2$: N 8,33; Trovato: N 8,20.

Bisogna considerare che questo nitrochinitrolo già spontaneamente quando si secca nel vuoto comincia a decomporsi sviluppando ossidi di azoto. Le determinazioni di C e H ci dettero sempre numeri poco concordanti per la presenza costante nel prodotto di piccole quantità di desmotroposantonina che nella reazione resta sempre inalterata in quantità più o meno grande.

Questo nitro-chinitrolo è una polvere bianca amorfa che si fonde a circa 120° in un liquido giallo decomponendosi con sviluppo di bollicine gassose. Si decompone colla massima facilità, svolgendo ossidi di azoto, carattere questo che è comune a tutti i chinitroli. Già lasciandolo stare all'aria, si decompone lentamente. L'acqua calda, l'alcool, l'acido acetico, l'etere lo decompongono. Il carbonato sodico comincia a decomporlo a freddo: a caldo lo scioglie completamente e dalla soluzione rossa si può cogli acidi far precipitare la

Nitro-desmotroposantonina. — Questa decomposizione però avviene meglio coi solventi organici e specialmente con gli alcoli metilico ed etilico si ottiene un buon prodotto con rendita quasi quantitativa.

A questo scopo gr. 5 di nitro-chinitrolo si mescolano con 30 c.c. di alcool metilico. La decomposizione comincia già a freddo, ma è meglio aiutare la reazione con un leggero calore. Dopo 5-10 minuti di riscaldamento a 50°-60° la polvere bianca si scioglie mentre l'alcool prende colore giallo rosso. Resta indisciolta un po' di desmotroposantonina che si separa per filtrazione. Dal liquido

caldo filtrato si depositano per raffreddamento dei cristalli gialli chiari che furono fatti cristallizzare nell'acido acetico al 50 % (¹).

Dopo molte cristallizzazioni nell'acido acetico al 50 % o nell'alcool, la nitro-desmotroposantonina raggiunse il punto di fusione costante 189°-190°. Seccata a 100° dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,3022 di sost. dettero gr. 0,6838 di CO_2 e gr. 0 1612 di H_2O.

Gr. 0,2105 di sostanza dettero cc. 11,5 di N misurati a 25° e 764 mm. Dondo per cento:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{17}O_5N$	Analisi di Andreocci
C	61,71	61,86	61,25
H	5,92	5,84	5,93
N	5,14	4,81	4,76

Devia il piano della luce polarizzata a destra, come risulta dal seguente specchio:

Sostanza ottenuta per decomposizione del nitro-chinitrolo con

		$CH_3.OH$	$C_2H_5.OH$
Solvente		Alcool	Alcool
Concentrazione %		1,568	1.548
Lunghezza del tubo in cm.		22	22
Deviazione osservata per $[\alpha]_D^{24°}$		+ 3°,98	+ 3°,93
Potere rotatorio	specifico	+ 115,37	+ 115,39
	molecolare	+ 335,72	+ 335,78

È facilmente solubile nell'alcool e dalle soluzioni alcooliche per lento evaporamento si deposita in cristalli che furono studiati nell'Istituto Mineralogico della R. Università di Roma dal Prof. A. Rosati il quale ci comunicò i seguenti risultati:

Studio cristallografico di A. Rosati.

Nitrodesmotroposantonina.

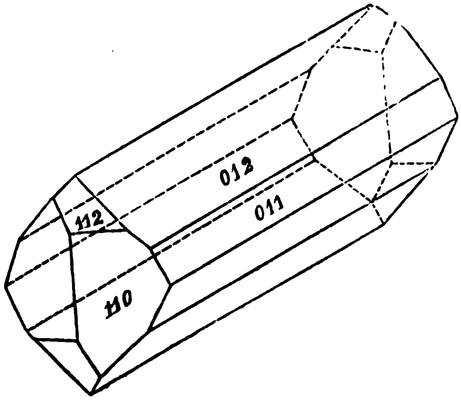
Sistema trimetrico, classe bisfenoidica:

a : b : c = 0,4133 : 1 : 2 2646

Forme osservate:

{110}, {011}, {012}, {112}

(¹) Nelle acque madri rimane una sostanza di colore giallo vivo che si combina colla fenilidrazina.



I cristalli ottenuti da alcool sono piccoli (in media 1 mm. di diametro), trasparenti, colorati in giallo-vino, per lo più poveri di forme, presentandosi solo i due prismi {110} e {012} con prevalente sviluppo dell'ultimo, mentre il tetraedro {112} ed il prisma {011} sono relativamente rari. È costante l'allungamento secondo l'asse *x*. Le facce, che spesso presentano striature ed irregolarità di vario genere, raramente si prestano a misure goniometriche esatte, come è anche evidente dalla distanza, per lo più notevole, tra i limiti delle osservazioni.

Spigoli misurati	N.	Angoli osservati Limiti	Medie	Angoli calcolati
$(110) . (1\bar{1}0)$	6	44°.50' — 44°.59'	44°.54' ½	*
$(110) . (012)$	12	73°.1' — 73°.53'	73°.22'	*
$(012) . (01\bar{2})$	6	82°.33' — 83°.39'	83°.2'	82°.54'
$(012) . (011)$	3	16°.30' — 17°.5'	16°.53'	17°.37'
$(112) . (012)$	3	60°.56' — 61°.9'	61°.0'	61°.41'
$(112) . (110)$	4	18°.29' — 19°.20'	18°.40' ½	18°.38'
$(112) . (1\bar{1}0)$	2	47°.55' — 48°.1'	47°.58'	47°.51'
$(112) . (0\bar{1}2)$	3	93°.21' — 93°.57'	93°.48' ½	93°.22'

Sfaldatura secondo {001}; sulle lamine di sfaldatura si osserva la figura d'interferenza biassica.

Il piano degli assi ottici è parallelo a {010}; la bisettrice acuta, positiva, è normale a {001}.

Dispersione degli assi ottici $\rho > \nu$.

L'emiedria riconoscibile per la presenza del tetraedro {112} è poi confermata dallo studio delle figure di corrosione, che osservate sulle facce del prisma {012} si dimostrano asimmetriche.

I cristalli di una sostanza simile alla nitro-desmotroposantonina, l'acetildesmotroposantonina, studiati dal Prof. F. Millosevich [1], appartengono al sistema trimetrico, classe bisfenoidica, come quelli ora descritti, ma non sono con essi isomorfi ».

Questa nitrodesmotroposantonina ha i caratteri dei nitrofenoli: infatti si discioglie a freddo nel carbonato sodico dando una soluzione rosso sangue dalla quale, come dice Andreocci, se non fu usato un grande eccesso di acqua e di carbonato si separa il composto sodico cristallizzato in aghetti rossi poco solubili: altrimenti si forma un altro sale sodico pure rosso molto più solubile che probabilmente è il sale bisodico dell'acido nitro-desmotroposantoninico.

La nitro-desmotroposantonina dà inoltre un

Acetilderivato. — Gr. 6 di nitro-desmotroposantonina furono fatti bollire per 2 ore a ricadere con gr. 12 di acetato sodico fuso e gr. 60 di anidride acetica.

Si fa poi distillare a pressione ridotta l'eccesso di anidride acetica e il residuo si riprende con acqua. Rimane insolubile una bruna sostanza semisolida scura. Facendo bollire la sua soluzione alcoolica con carbone animale, lasciando cristallizzare e ripetendo poi molte volte questa operazione giungemmo ad ottenerla ben cristallizzata in aghetti bianchi fusibili costantemente a 166°-167°.

Gr. 0,3855 di sostanza dettero cc. 13,5 di N misurati a 26° e 762 mm. Donde per cento

Calcolato per $C_{17}H_{19}O_6N$: N 4,20; Trovato: N 4,45

Come la nitro-desmotroposantonina, devia a destra il piano della luce polarizzata come risulta dal seguente specchio:

Solvente		Alcool
Concentrazione %		1,2344
Lunghezza del tubo in cm.		15
Deviazione osservata per $[\alpha]_D^{23^\circ}$		+ 2°,07
Potere rotatorio	specifico	+ 111,79
	molecolare	+ 372,26

Non si scioglie a freddo nell'idrato sodico: per riscaldamento

[1] Rendic. R. Accad. Lincei. Roma, 1° Sem., 1904.

viene saponificato il gruppo acetilico e la sostanza si discioglie con colore rosso vino. Per aggiunta di un acido si deposita da questa soluzione una polvere cristallina gialla che, lasciata stare un giorno in seno al liquido, diventa bianca. Raccolta su filtro, fu lavata con acqua e seccata nel vuoto sull'acido solforico. Riscaldata a 145°-150° diventa gialla e a 189°-190° si fonde, come la nitro-desmotroposantonina.

Nitro-chinolo. Descrivendo la preparazione del nitro-chinitrolo dicemmo che facendo agire a freddo l'acido nitrico (d = 1,23) sulla desmotroposantonina, questa si trasforma in una polvere bianca che è il nitro-chinitrolo. Per innalzamento di temperatura anche leggero, la polvere bianca va sciogliendosi con sviluppo di ossidi di azoto. Anche più presto si discioglie se si riscalda a bagnomaria: continuando a riscaldare per un quarto d'ora circa dopo che si è sciolta completamente, allora comincia a depositarsi poco a poco una sostanza cristallina (circa un decimo della desmotroposantonina impiegata). Quando la quantità di questa non aumenta più, si filtra, si lava con acqua e si fa cristallizzare più volte in acido acetico glaciale bollente. Si deposita per raffreddamento in cristalli prismatici scolorati splendenti che verso 200° divengono gialli-dorati, a 220° circa cominciano a decomporsi e si decompongono completamente a 237°-240° sviluppando gas.

La medesima sostanza si ottiene riscaldando a b. m. con HNO_3 (d: 1,23) il nitro-chinitrolo o la nitro-desmotroposantonina.

Seccata a 100° dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,3141 di sostanza dettero gr. 0,6737 di CO_2 e gr. 0,1617 di H_2O.

Gr. 0,277 di sostanza dettero cc. 12 di N misurati a 26° e 762 mm.

Donde per cento

	Trovato	Calc. per $C_{15}H_{17}O_6N$	Analisi di Andreocci	
C	58,49	58,63	58,97	58,62
H	5,71	5,54	5,80	5,57
N	4,79	4,56	4,80	

È insolubile nell'acqua: poco solubile nei comuni solventi organici. Si scioglie facilmente nell'acido solforico concentrato con colorazione rosso-ciliegia.

Nelle soluzioni degli idrati alcalini a freddo non si scioglie: per riscaldamento però si scioglie poco a poco dando un liquido

prima verde poi rosso-bruno. Aggiungendo acido solforico diluito alla soluzione, non si riottiene la sostanza inalterata, ma si ha una sostanza gialla solubilissima nell'etere.

Il nitro-chinolo, per ebollizione con acetato sodico (2 p.) e anidride acetica (10 p.) dà un *acetilderivato* che fatto cristallizzare più volte nell'alcool, si ha in aghetti bianchi fusibili a 186°-188°.

Gr. 0,3354 di questo prodotto dettero cc. 12.3 di N misurati a 26,5° e 760 mm. Donde per cento

Calcolato per $C_{17}H_{19}O_7N$: N 4,01; trovato: N 4,03.

Con questo acetilderivato viene dunque dimostrato che nel composto fusibile con decomposizione a 240° circa è contenuto un ossidrile che, secondo ogni probabilità, è l'ossidrile chinolico. Però non ci è riuscito finora a mettere in evidenza la natura chetonica di questo composto, forse per l'influenza del gruppo NO_2 vicino al CO.

Il nitro-chinolo, ridotto con SO_2 si converte in nitro-desmotroposantonina: la riduzione però è difficile e non avviene che facendo passare per lungo tempo una corrente di SO_2 in una soluzione bollente di nitro-chinolo nell'acido acetico diluito. Poco a poco la soluzione si colora in giallo e per concentrazione poi si ottengono i caratteristici cristalli prismatici della nitro-desmotroposantonina fusibile a 189°-190°.

Se la riduzione del nitro-chinolo si fa invece con zinco e acido acetico si ottiene una sostanza amorfa rossastra che non abbiamo studiata, ma che nell'insieme dei suoi caratteri sembra un acido amino-desmotroposantonoso, analogo a quello che ottenne Wedekind (¹) per riduzione della anilin azo-desmotropo-santonina con $SnCl_2$.

Sostanza gialla fusibile a 145°. — Abbiamo fatti molti tentativi per isolare la sostanza gialla fusibile a 145° che, secondo Andreocci, si forma in quantità predominante per azione di una quantità limitata di acido nitrico a caldo sulla desmotroposantonina e che colla fenilidrazina dà un idrazone di colore arancio.

Quando si prepara il nitro-chinolo, come sopra abbiamo descritto, si ottiene allo stato greggio come polvere cristallina giallognola. Sciogliendo questa nell'acido acetico caldo, si deposita per raffreddamento il nitro-chinolo in bellissimi cristallini scolorati

(¹) Wedekind, Zeitschr. f. physiol. Chem., 1904, 240.

mentre nelle acque madri rimane la sostanza gialla. L'acqua non la fa precipitare: se si distilla l'acido acetico, si altera.

Anche quando si decompone il nitro-chinitrolo con alcool, nelle acque madri della nitro-desmotroposantonina resta questa sostanza gialla che, come diremo fra poco, dà un fenilidrazone insolubile.

In quantità un pò più grande si ottiene questa sostanza riscaldando per breve tempo a b. m. gr. 5 di desmotroposantonina con cc. 5 di HNO_3 ($d = 1,23$) finchè la desmotroposantonina si è convertita in una sostanza oleosa: aggiungendo allora 20 cc. di acqua l'olio si solidifica. La sostanza polverizzata e lavata con acqua si tiene nel vuoto su calce: la polvere così seccata e privata dell'acido nitrico, si tratta con poco acido acetico diluito: resta indisciolto un poco di nitro-chinolo e la sostanza gialla si scioglie tutta.

Aggiungendo fenilidrazina alla soluzione acetica si precipita immediatamente una sostanza aranciata che fatta cristallizzare due volte in molto acido acetico bollente, si ottiene in forma di bellissimi aghi aranciati che verso 230° cominciano a imbrunirsi e si fondono decomponendosi fra 250° e 260°. La sostanza brucia con estrema difficoltà: perciò non abbiamo potuto per ora avere dati analitici decisivi. Continueremo a studiarla.

La *levo-desmotroposantonina* (come risulta da nostre esperienze in collaborazione col Dott. A Mannino) si comporta coll'HNO_3 in modo analogo alla desmotroposantonina.

Sembra che anche in questo caso si formi prima il *nitro-chinitrolo* che però non abbiamo isolato: per ora ci siamo occupati soltanto del *nitro-chinolo* che si ottiene in modo analogo a quello della desmotroposantonina. Si riscalda a b. m. la levo-desmotroposantonina con HNO_3 ($d = 1,23$) finchè non si è sciolto completamente: aggiungendo acqua si deposita allora il nitro-chinolo come polvere bianca giallognola. Cristallizza nell'acido acetico (¹) in aghetti scolorati fusibili con decomposizione a 218°-220°.

Gr. 0,4014 di sostanza dettero cc. 18,5 di N misurati a 16°,2 e 756 mm. Donde per cento

Calcolato per $C^{15}H^{17}O^{6}N$: N 4,56; trovato: N 4,60.

Si scioglie nell'acido solforico conc. dando una bella colora-

(¹) Nelle acque madri resta una sostanza gialla che con fenilidrazina dà immediatamente un fenilidrazone rosso-aranciato.

zione rossa. È poco solubile nei comuni solventi organici. Devia il piano della luce polarizzata a sinistra, come la levo-desmotroposantonina da cui deriva.

Roma, Istituto chimico della R. Università.

Azione dell'idrossilammina libera sulla santonina.

Nota di L. FRANCESCONI e G. CUSMANO.

(*Giunta il 10 aprile 1908*).

Sin dal 1885 S. Cannizzaro [1] facendo reagire la santonina con la idrossilammina ottenne l'ossima e ne dedusse l'esistenza del carbonile in detta sostanza; in seguito P. Gucci [2] studiò questa reazione, definì le proprietà dell'ossima e ne ottenne derivati e prodotti di riduzione. Nella sua Nota parla anche d'un prodotto secondario contenente, rispetto all'ossima, una maggiore quantità d'azoto (N = 10,43 % e 11,02 %), ma poichè le determinazioni di C, H, N non gli permettevano di ricavare una formola attendibile, il prodotto non fu da lui ulteriormente studiato.

Anche I. Klein [3] ripetè la reazione, ma secondo P. Gucci [4] l'ossima e il composto acetilico che egli descrive non sono che i composti già noti, più qualche impurezza.

Finalmente E. Wedekind [5] in una Nota: *Zur Kenntnis des Santonins*, dice di aver ottenuto per azione dell'idrossilammina in soluzione acquosa alcalina [6], un prodotto fus. 92°-96° contenente 9,4-9,2 % di N; ma le analisi per C e H non coincidono per campioni di preparazioni diverse e non dànno buoni risultati per calcolare una formola.

Ciò non ostante il composto contiene, secondo l'Autore, due atomi d'azoto e per la costituzione è un'idrossilamminossima. De-

(1) Berichte, *18*, 2746.

(2) Gazz. chim. ital., *19*, 367.

(3) Berichte, *16*, pag. 412.

(4) Comunicazioni scientifiche della R. Accademia dei Fisiocritici. Siena, giugno 1897.

(5) Archiv der Pharmazie 244 Bd. 8 Heft. 1906

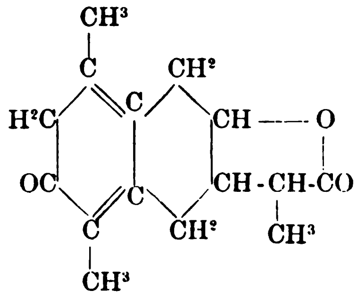
(6) Egli segue il procedimento mediante il quale uno di noi, nel 1891, otteneva dall'acido santonico la diossima corrispondente.

riverebbe dalla santoninossima per addizione di una molecola d'idrossilammina in un doppio legame preesistente nella santonina o formantesi durante la reazione. Di tale composto però non è sicura la composizione, non sono ben definite le proprietà fisiche e il comportamento chimico; non si sa, ad esempio, se è un derivato della santonina o dell'acido santoninico, e sorge anche il dubbio che sia un miscuglio di composti, poichè con la suddetta percentuale di azoto, mancando quelle del carbonio e dell'idrogeno, si possono conciliare le due formole

$$C^{15}H^{22}O^4N^2 (N = 9,52\ \%) \quad e \quad C^{15}H^{24}O^5N^2 (N = 8,9\ \%)\ (^1).$$

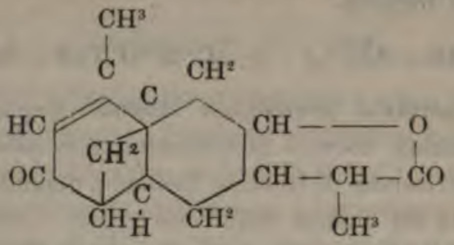
Ci sembrò pertanto interessante studiare meglio la reazione fra l'idrossilammina libera e la santonina, specialmente ora che dalle importanti ricerche di Harries, Tiemann, Semmler, ecc. è noto il comportamento dei chetoni della serie grassa e aliciclici non saturi di fronte alla idrossilammina, e le ricerche di Th. Posner fanno conoscere quello degli acidi non saturi.

Tale studio potrà dare luce per la costituzione della santonina la di cui antica formola



(1) Le conseguenze che l'Autore trae dall'esistenza di simile composto riguardano la costituzione dell'acido santonico, per il quale il derivato diossimico, che si ottiene nelle medesime condizioni, non dimostrerebbe sufficientemente il carbonile γ. Osserviamo che la formola $C^{15}H^{22}O^4N^2$ della diossima è dedotta dall'analisi completa (C, H, N); inoltre che la diossima sciogliendosi nei carbonati alcalini a freddo è un acido, non un lattone, e forma un sale di bario in cui questo elemento corrisponde alla formola $(C^{15}H^{22}O^4N^2)^2Ba$. Quindi ha la composizione di una diossima dell'acido santonico $C^{15}H^{20}O^4$) e non di una idrossilamminossima. L'Autore poi attribuisce alla santonindiossima la formola $C^{15}H^{22}O^5N^2$, mentre questa è la formola della santoninossimaidrossilammina o di una diossima dell'acido santoninico.

che interpretava i fatti sperimentati noti [1], non è d'accordo col risultato delle ricerche di A. Angeli e L. Marino [2] sui prodotti d'ossidazione dell'acido santoninico. Gli autori ossidando blandamente ottengono un acido dichetonico dibasico $C^{15}H^{20}O^{7}$, e per ossidazione spinta un acido tetrabasico saturo della serie grassa $C^{11}H^{16}O^{8}$ il quale, eliminando facilmente anidride carbonica per riscaldamento, sarebbe a tipo malonico disostituito. Per questi e altri fatti dànno e giustamente come probabile la formola seguente:



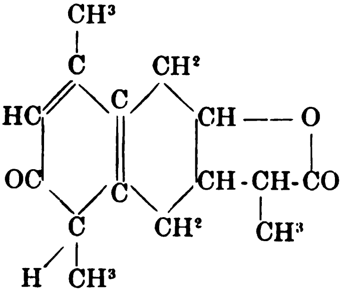
Ma d'altra parte la trasformazione facilissima della santonina in desmotroposantonina e sopratutto quella della santoninamina in iposantonina per riscaldamento della soluzione acquosa dei sali e per azione dell'acido nitroso a freddo: le ricerche sull'acido fotosantonico; il fatto che dalla santonina non si è ancora ottenuto un acido ciclometilenico che pure si ottiene dai piú diversi derivati aliciclici, carone, pinene, canfora, acido santonico ecc., tutto parlerebbe ancora a favore di un nucleo aliciclico con due doppi legami.

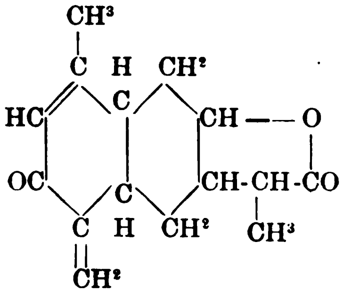
Perciò oltre alla formola di G. Bargellini (I) [3] si potrebbero prendere in considerazione anche altre formole, p. es. la (II), derivante per spostamento del doppio legame più lontano dal carbonile.

[1] Si era ammesso il metilene vicino al carbonile per il prodotto di reazione fra la santonina e la nitrobenzaldeide (Bertont, Gazz. chim. ital., *21*, II, 337) e per l'insieme del comportamento della santonina; ma in verità i molti tentativi che abbiamo ora fatto per copulare la santonina con la benzaldeide, la nitrobenzaldeide e il piperonalio, e anche quelli per condensarla con l'acido nitroso libero e col nitrito d'amile non hanno dato, nelle condizioni ordinariamente seguite per queste reazioni, risultato positivo.

[2] R. Acc. dei Lincei, 1907, XVI, 1° sem., pag. 159. *Ricerche sopra l'acido santoninico*, tip. Galileana, Firenze, 1907,

[3] R. Acc. dei Lincei, vol. XVI, 2° sem., pag. 262.





Comunque sia, si rendono indispensabili ulteriori ricerche per risolvere la quistione e a tale scopo abbiamo voluto studiare il comportamento della santonina con la idrossilammina libera, non ostante che la reazione si presentasse molto complessa, poichè la santonina è chetone aliciclico non saturo e lattone.

Il carbonile, il doppio legame e il gruppo lattonico reagiscono a vicenda e simultaneamente, a seconda del metodo e delle condizioni dell'esperienza: perciò si ottennero diversi composti assai labili e difficili a separarsi fra loro.

In questa Nota diamo i risultati delle nostre ricerche prime e ci riserviamo di continuare lo studio dei prodotti ottenuti.

PARTE SPERIMENTALE.

1º *Azione dell'idrossilammina in soluzione acquosa alcalina. Santoninossima-Santoninidrossilamminossima x.*

Si seguì da prima il processo di Wedekind (l. c.) al fine di ottenere il prodotto ch'egli descrive e si osservò che nel trattare la soluzione alcalina con acido cloridrico, pur aggiungendolo molto diluito e con cautela, non precipita il prodotto che in seguito a cristallizzazione va a fondere a 92º-96º, sibbene un miscuglio che fonde 132-º200º. Spesso anche avviene che non si ha un precipitato, ma il tutto rimane disciolto nell'acido diluito; e allora con etere si può estrarre *poco alla volta* un prodotto che fonde a 170º-200º e solo dopo parecchie cristallizzazioni dall'alcool fonde a 200º-201º con sviluppo di gas. Tranne questo punto di fusione, per molti caratteri rassomiglia alla santoninossima (f. 116º-118); è insolubile nei carbonati alcalini; la soluzione *acquosa* riduce debolmente e solo dopo uno o due giorni il liquido di Fehling, e riscaldata prima con acido cloridrico diluito, lo riduce istantaneamente. Ma

poichè si estrae solo in piccola quantità e, più che un composto unico, ci sembrò un miscuglio risultante dall'azione dell'acido cloridrico sui prodotti immediati della reazione, così, al fine di ottenere i suddetti, per noi interessanti, si seguì il processo che ora descriveremo.

Ad una soluzione acquosa di g. 26,93 di santoninato di sodio (corrispondenti a g. 20 di santonina) riscaldata a b. m. si va aggiungendo una soluzione d'idrossilammina, che si prepara volta per volta decomponendo il cloridrato con la quantità calcolata di potassa. Se da principio si separano foglioline bianche lucenti, che si riconoscono per santonina dal punto di fusione e dall'ingiallimento al sole, si aggiunge un altro poco di potassa fino a ridiscioglierle. In seguito, durante il riscaldamento, si va formando piccola quantità di sostanza bianca granulosa. Dopo circa 60 ore, tutta l'idrossilammina corrispondente a g. 140 di cloridrato è consumata. Allora il liquido giallognolo (circa 1 litro) si filtra e si fa svaporare lentamente a b. m. in una capsula, asportando, man mano che si separa alla sua superficie, una sostanza simile a quella già indicata, e ciò fino a che nella soluzione non rimane che sostanza inorganica mista a piccole quantità di prodotti resinosi.

Le singole frazioni si fanno seccare su acido solforico e poi, una per una, bollire lungamente con etere, che si colora in giallastro e ne scioglie solo una piccola parte. I residui delle frazioni raccolte in principio, sono formati da una sostanza bianca-opaca, in grossi cristalli frammentati, che intorno a 200° comincia a ingiallire, poi si colora sempre più intensamente e presso a 230° si decompone con rapido sviluppo di gas. Di essa se ne raccolgono circa g. 5. Il prodotto così impuro presenta i caratteri di quello ottenuto da P. Gucci.

I residui dell'ebollizione con etere delle frazioni successive (circa g. 11) sono bianchi cristallini e a 160° si decompongono con sviluppo di gas.

La sostanza che si decompone presso a 230° viene sciolta mediante lunga ebollizione nell'alcool a 96°. Con il raffreddamento e il riposo si separa in grossi cristalli bianchi lucenti. Si ricristallizza ancora; così ottenuta si decompone a 229°-230°, se riscaldando lentamente, dopo essersi alquanto colorata in giallo pochi gradi più sotto. Essa all'aria diviene appiccicaticcia, perde lentamente di

peso sull'acido solforico nel vuoto; a 100° raggiunge, anche lentamente, il peso costante.

I. sostanza g. 0,2296; CO^2 g. 0,5116; H^2O g. 0,1446
» g. 0,2651; N cc. 24,4; 26°, 758 mm.
II. sostanza g. 0,2248; CO^2 g. 0,4982; H^2O g. 0,1620
» g. 0,2506; N cc. 22,4; 23°, 761 mm.

	Trovato % I	Trovato % II	Calcolato per $C^{15}H^{22}O^4N^2$
C	60,77	60,70	61,17
H	7,09	8,00	7,48
N	10,17	10,08	9,52.

È discretamente solubile in etere acetico, quasi del tutto insolubile in etere, cristallizza dall'acqua, dov'è alquanto solubile a caldo, molto meno a freddo, in grossi cristalli massicci *apparentemente dimetrici, combinazioni di forme prismatiche e piramidate*, di lucentezza adamantina. È insolubile nei carbonati alcalini a freddo, solubile in potassa o soda, solubilissima in acido cloridrico diluito. La soluzione acquosa ha reazione neutra; riduce il liquido di Fehling a freddo dopo qualche tempo, a caldo subito; quella in potassa o in acido cloridrico riduce fortemente e subito. Per il suo comportamento chimico e la composizione, devesi ritenere una idrossilamminossima, che distinguiamo con α da un isomero β di cui si parlerà in seguito.

Il prodotto che dopo l'ebollizione con etere si decompone a 160°, viene sciolta in etere acetico e agitato con una soluzione di carbonato sodico, la quale si colora in giallognolo. Dall'etere acetico, concentrando, si deposita da prima una sostanza bianca cristallina che verso i 170° comincia a ingiallire e si decompone rapidamente a 226°. Ricristallizzata dall'alcool si decompone a 228°-229° e presenta i caratteri della sostanza descritta precedentemente. Essa rappresenta solo una piccola parte della frazione sottoposta alla purificazione, poichè il rimanente rimasto nelle acque madri acetiche è santoninossima. Anche dall'etere usato per le prime purificazioni, come dalle acque madri alcooliche della frazione di cui si riporta l'analisi, cristallizza la santoninossima fus. 216°-219°.

Come vedesi, con questo metodo, non ostante il consumo di una grande quantità d'idrossilammina, si ottiene solo il 30 % circa

di idrossilamminossima, che appare nelle prime frazioni del prodotto della reazione; tutto il resto è santoninossima. Abbiamo, perciò, voluto tentare un'altra via.

2°. *Azione dell'idrossilammina libera in soluzione metil-alcoolica. Idrossilamminossima α- Idrossilamminossima β- Ossima.*

Grammi 24,6 (1 mol.) di santonina si sciolgono in alcool metilico; alla soluzione si aggiunge un'altra soluzione anche in alcool metilico d'idrossilammina libera, ottenuta decomponendo g. 27,6 (4 mol.) di cloridrato con la quantità corrispondente di metilato sodico (sodio g. 9,2). Si lascia da prima alla temperatura ambiente (35°); ma poichè dopo 48 ore non si separa nessun precipitato o una piccola porzione del liquido per svaporamanto del solvente lascia indietro santonina e cloruro sodico, si concentra poi a pressione ridotta e a debole calore portando la soluzione da 300 a 30-40 cc. Il piccolo precipitato che si forma è un miscuglio di sale inorganico e santonina. La soluzione concentrata vien riscaldata a b. m. Se dopo 6 ore se ne prende una piccola quantità, si scaccia il solvente e si tratta con acqua il residuo gommoso, giallognolo, si forma un precipitato bianco, che raccolto e seccato sull'acido solforico, così grezzo si decompone, dopo essersi colorato intensamente, a 212°. Dall'acqua cristallizza in un miscuglio di cristalli grossi, duri e ciuffi di lunghi aghi, che si decompone ancora alla temperatura suddetta. I ciuffi cristallini si asportano facilmente per riscaldamento con alcool (e si riconoscono per santoninossima): il residuo formato dai cristalli grossi fonde allora, decomponendosi a 226° circa. Risultati identici si hanno riscaldando la soluzione primitiva carica d'idrossilammina per altre venti ore circa. Perciò, osservando, che il rapporto fra i due prodotti della reazione non si modifica con il riscaldamento, si distilla tutto l'alcool a b. m. riscaldando sino a far decomporre in parte l'idrossilammina e quindi il residuo si scioglie a caldo in acqua e alcool. La sostanza che si separa, cristallizzata ancora frazionatamente si dimostra un miscuglio di santoninossima e dell'idrossilamminossima α.

Le acque madri acquose alcooliche di tutta la preparazione, concentrate a b. m., separano da prima una sostanza bianca cristallina e infine lasciano un residuo giallognolo costituito da un olio denso. Quest'ultimo è assai solubile nell'acqua o nell'alcool,

dalla quale ultima soluzione riprecipita con etere. La soluzione acquosa col tempo a freddo e rapidamente, se fatta bollire, separa un corpo bianco cristallino che si decompone a 232°-233°. Non ostante che tale punto di decomposizione sia molto vicino a quello dell'idrossilamminossima α, la sostanza che ora descriviamo è da questa nettamente differente, perchè cristallizzata dall'acqua o dall'alcool si presenta in bei *prismetti monoclini molto allungati.* Egualmente si comporta la frazione separatasi dalle acque madri prima dell'olio. La nuova sostanza dissecca rapidamente all'aria, dopo di che non perde di peso per riscaldamento a 100°; all'analisi fornisce i seguenti numeri:

I. sostanza g. 9,2501 ; CO^2 g. 0,5588; H^2O g. 0.1758.

II. » g. 0,2046; N cc. 18 8, 22°,5, 763 mm.

Calcolato per $C^{15}H^{22}O^4N^2$: C 61,17; H 7,48; N 9,52.

Trovato %: C 61,04; H 7,81; N 10,4.

Per la composizione è, quindi, isomera dell'idrossilamminossima α e poichè come sarà dimostrato, si comporta pure come un'idrossilamminossima, noi la indichiamo col nome di idrossilamminossima β. È più facilmente solubile della prima in acqua o in alcool; insolubile in carbonato sodico a freddo; solubile in soda caustica. Mentre l'idrossilamminossima α si scioglie totalmente in piccola quantità di acido cloridrico concentrato, l'isomero forma una massa che assorbe tutto il liquido, ma che si discioglie facilmente per aggiunta d'acqua. La soluzione acquosa dell'idrossilamminossima β ha reazione neutra; riduce lentamente a temperatura ordinaria (circa 30°-35) il liquido di Fehling, subito a caldo.

Riassumendo, in questa preparazione, insieme con la santoninossima si sono formati l'idrossilamminossimsantonina α in cristalli tondeggianti e l'idrossilamminossimsantonina β in prismetti e quest'ultima per decomposizione di un'altra sostanza qui non potuta caratterizzare.

Allo scopo di determinare questa sostanza in una nuova preparazione abbiamo operato come segue:

Si mescolano due soluzioni metil-alcooliche di gr. 65 (1 mol.) di santonina e di gr. 72,9 (4 mol.) di cloridrato d'idrossilammina decomposti con gr. 24,3 di sodio, e dopo aver portato il liquido a piccolo volume a pressione ridotta, si fa bollire a ricadere su b. m. per 5-6 ore. Accertata l'assenza di santonina inalterata, si

distilla a b. m. l'alcool metilico fino a che cominciano a separarsi cristalli. Allora con il raffreddamento precipita una massa cristallina bianchissima, che viene raccolta su filtro; una successiva concentrazione dà ancora di questa sostanza, in tutto gr. 30. Essa viene fatta bollire alcuni minuti in alcol metilico contenente idrossilammina. La parte che rimane indisciolta, raccolta alla pompa e ben lavata con alcool metilico puro, si scioglie facilmente in acqua fredda. La soluzione si colora intensamente in *rosso violaceo* con una goccia di cloruro ferrico; col tempo a freddo, rapidamente a caldo separa i prismetti dell'idrossilamminossima β, di cui ripertiamo l'analisi:

I. sostanza g. 0,2368; CO^2 g. 0,5301; H^2O g. 0,1698.

II. « g. 0,2368; N cc. 18,7; 20°; 761 mm.

Calcolato per $C^{15}H^{22}O^4N^2$: C 61,17; H 7,48; N 9,52.

Trovato %: C 61,05; H 7,9; N 9,78 [1].

La frazione che cristallizza dalla soluzione metilica trattata con acqua fredda si scioglie in parte e la soluzione acquosa, per riscaldamento, dà l'idrossilamminossima β; la parte insolubile ricristallizzata dall'acqua o dall'alcool si presenta nei cristalli brillanti arrotondati dell'idrossilaminossima α.

Santoninidrossilammonio-idrossilamminossima? Idrossilamminossima β. *Santoninossima*

Si adoperano le medesime quantità di santonina e d'idrossilammina della preparazione precedente. La soluzione metilalcoolica si concentra, al solito, a b. m. a pressione ridotta. Durante la distillazione (3-4 ore circa) si forma un abbondante precipitato bianco cristallino. Una piccola porzione di esso viene sciolto nell'acqua, dove è assai solubile a freddo; la soluzione si colora intensamente in rosso violaceo con cloruro ferrico. Distillata la maggior parte dell'alcool e riscaldando in seguito per 6 ore a

[1] Le analisi delle sostanze che descriviamo dànno, in generale, valori alti per l'idrogeno e l'azoto, non ostante si usino lunghe spirali di rame e ogni precauzione nelle combustioni. Insieme con l'azoto si raccoglie dell'NO. Difatti nella presente determinazione si era ottenuto un volume di gas di 22 cc. a 20° e 751 mm. (per cui si calcola N % 10,4) e noi lo abbiamo corretto a 18,7 cc., dopo averlo mescolato con eccesso d'ossigeno e aver fatto assorbire il biossido formatosi dalla potassa e l'eccesso d'ossigeno dal pirogallato alcalino.

b. m. a ricadere, il precipitato suddetto non si discioglie. Si filtra, allora, a caldo; il prodotto raccolto lavato con alcool metilico pesa g. 35 ed è quasi totalmente solubile in acqua fredda, solo rimane indietro piccola quantità di santoninossima. Dalle acque madri alcooliche dopo alquanti giorni si separa altro precipitato (circa g. 30 in minuti cristalli bianchi frammentati, interamente solubile in acqua fredda. Infine concentrando ancora a b. m. si ha un'altra piccola quantità di detta sostanza. Rimane un liquido assai denso che si tratta con molta acqua: si ottiene, così, un precipitato abbondante (g. 12 circa) esclusivamente formato di santoninossima. La soluzione acquosa fatta bollire deposita della idrossilamminossima β. In questa preparazione non si è riscontrata l'idrossilamminossima α.

La prima frazione del prodotto principale si purifica facendola bollire in alcool metilico carico d'idrossilammina, dove si scioglie stentatamente. Alla soluzione si aggiunge a più riprese etere secco e i piccoli precipitati, che subito si formano, si separano e trascurano perchè contengono cloruro sodico. Poi lasciando in riposo lentamente si depositano prismetti microscopici allungati, terminati da basi normali, trasparenti, incolori i quali vengono raccolti e lavati con etere. Si sciolgono totalmente in acqua fredda; la soluzione dà la reazione cromatica con cloruro ferrico e per ebollizione genera l'idrossilamminossima β. Con il riscaldamento cominciano ad alterarsi sopra 170° e si decompongono rapidamente a 230° circa. Tenuti sull'acido solforico nel vuoto fino e costanza di peso dànno all'analisi:

Sostanza g. 0,2092; CO^2 g. 0,3996; H^2O g. 0,1598.

Calcolato per $C^{15}H^{27}O^6N^3$: C 52,1; H 7,8.

Trovato $^0/_0$: C 52,09; H 8,48.

La seconda frazione non contiene, come si è detto, santoninossima ed è altresì esente da cloruro di sodio. Si comporta identicamente alla prima e analizzata senza ulteriore purificazione fornisce i seguenti numeri:

I. sostanza g. 0,2002; CO^2 g. 0,3844; H^2O g. 0,1496.

II. » g. 0,2646; N cc. 28,05; 21°,5; 759,4 mm.

Calcolato per $C^{15}H^{27}O^6N^3$: C 52,1; H 7,8; N 12,1.

Trovato $^0/_0$: C 52,36; H 8,30; N 12,02.

Il prodotto descritto è pochissimo solubile nei comuni solventi

organici, e nella proporzione di 1 a 30 circa nell'acqua fredda. La soluzione acquosa riduce il liquido di Fehling a freddo dopo pochi minuti, a caldo subito; appena preparata ha reazione neutra, ma col tempo diviene alcalina per l'idrossilammina che si libera, mentre si separa l'idrossilamminossima β. Questa decomposizione avviene rapidamente nel seguente modo. Si sospende la sostanza in poca acqua e si riscalda; subito si ha soluzione; dopo qualche minuto di ebollizione si sviluppano vapori alcalini e precipitano i prismetti. Da un grammo in 10 cc. di acqua si ottengono, così, g. 0,7 di idrossilamminossima β. Le acque madri riducono fortemente a freddo il liquido di Fehling, ma si colorano ancora con il cloruro ferrico e ciò anche dopo lunga ebollizione.

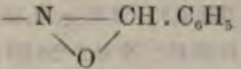
La soluzione in acido cloridrico diluito riduce a freddo e subito il liquido di Fehling e alcalinizzata con carbonato sodico separa l'idrossilamminossima β. Questo composto si depone dopo qualche giorno anche dalle soluzioni a freddo in carbonato sodico, ma non da quelle fatte a caldo.

Il prodotto tenuto sull'acido solforico sino a peso costante, non perde ulteriormente di peso per riscaldamento a 100° e conserva tutte le sue proprietà. Tenuto qualche ora a 150°-160° sviluppa vapori alcalini; il residuo non si scioglie più in acqua fredda e cristallizzato si riconosse per l'idrossilamminossima β.

Per la composizione e il comportamento noi crediamo che il composto in parola sia una specie di sale d'idrossilammina dell'acido corrispondente alla santoninidrossilamminossima β [1].

Riassumendo, i composti che si ottengono per azione dell'idrossilammina sulla santonina sono i seguenti: santoninossima, idrossilamminossima α, idrossilamminossima β, santoninidrossilammonio-idrossilamminossima? Riportiamo ora i primi risultati dello studio di essi.

Come E. Bamberger e L. Rudolf [2] hanno dimostrato, nelle idrossilamminossime i gruppi idrossilamminici si combinano con la benzaldeide e dànno il benzalderivato della formola



[1] Non si è fatto ancora uno studio sistematico del comportamento dei lattoni non saturi e saturi di fronte all'idrossilammina libera. Noi l'abbiamo già intrapreso incominciando dalla cumarina, ftalide, desmotroposantonina ecc.

[2] Berichte, XL, pag. 2286.

e tanto i suddetti quanto i gruppi ossimici reagiscono con il cloruro di benzoile e dànno i benzoilderivati. Noi abbiamo perciò sottoposto all'azione di questi reattivi i nostri prodotti al fine di dimostrarne la costituzione.

SANTONINIDROSSILAMMONIO-IDROSSILAMMINOSSIMA.

Benzalderivato.

Si sospendono g. 2 di santoninidrossilammonio-idrossilamminossima in poco alcool metilico, si porta all'ebollizione e si va aggiungendo a poco a poco benzaldeide fino a che non si ha soluzione limpida. A questo modo s'impiega, rispetto alle quantità equimolecolari, un eccesso di benzaldeide. Dopo un paio d'ore di riscaldamento si forma, a un tratto, un precipitato bianco cristallino che non aumenta di volume per ulteriore riscaldamento. Raccolto alla pompa e lavato con alcool metilico e con etere si presenta in cristallini frammentati, microscopici e pesa gr. 1,9. È pochissimo solubile nei comuni solventi. Cristallizza lentamente dall'alcool assoluto o dall'etere acetico in prismetti corti e grossi. Seccato sull'acido solforico non perde ulteriormente di peso per riscaldamento a 100°. A 170° comincia a contrarsi, a 171°-171°,5 si decompone rapidamente, lasciando un residuo bianco.

I. sostanza g. 0,1536; CO^2 g. 0,3450; H^2O g. 0,1174.
II. » g. 0,2620; CO^2 g. 0,5892; H^2O g. 0.1810.
III. » g. 0,1970; N cc. 15.9; 23°; 760 mm.

	Trovato %			Calcolato per $C^{22}H^{31}O^6N^3$
	I	II	III	
C	61,2	61,3	—	60,90
H	8,4	7,67	—	7,2
N	—	—	9,09	9,7

Questo prodotto si scioglie in piccola quantità in acqua fredda: la soluzione si colora in violaceo con cloruro ferrico. Fatto bollire lungamente con acqua, al contrario di quanto si osserva per la sostanza madre, rimane inalterato.

Per azione del cloruro di benzoile, con il metodo di Schotten-Baumann, si ottiene dalla santoninidrossilammonio-idrossilamminossima il benzoilderivato della idrossilamminossima β, che sarà in seguito descritto.

SANTONIN-IDROSSILAMMINOSSIMA β.

Benzalderivato.

Grammi 2 d'idrossilamminossima β si fanno bollire in alcool assoluto insieme con benzaldeide in quantità eccedente sull'equimolecolare. A poco a poco si ha soluzione. Raffreddando, dopo alcune ore di riscaldamento, non cristallizza nulla e così pure in seguito a concentrazione. Allora si aggiunge acqua, che determina la precipitazione di un olio rossastro, e si sbatte il tutto con etere.

Nello strato etereo si separa una massa bianca cristallina che viene spremuta e lavata alla pompa. Si hanno così g. 1,8 di un prodotto solubilissimo in alcool metilico, alcool etilico ed etere acetico; alquanto meno solubile in etere. Da tutti questi solventi cristallizza in tavolette rettangolari, incolori, trasparenti, che all'aria però divengono opache e tenute a 100° rigonfiano rapidamente, perdendo solvente di cristallizzazione. Portato a peso costante, questo prodotto a 140° comincia a svolgere bollicine gassose e a poco a poco, fra larghi limiti di temperatura, si trasforma in un olio giallastro che resta aderente alle pareti del tubicino per punti di fusione.

I. sostanza g. 0,1884; CO^2 g. 0,4732; H^2O g. 0,1242.

II. » g. 0,1974; N. cc. 14; 23°; 762 mm.

Calcolato per $C^{22}H^{26}O^4N^2$: C 69,08; H 6,8; N 7,33.

Trovato °/₀: C 68,49; H 7,3; N 8,0.

Benzoilderivato.

Si prepara mediante il processo di Schotten — Baumann; cioè g. 1 d'idrossilamminossima β sciolta in soda, si agita con cloruro di benzoile in quantità eccedente sul calcolato di due molecole per una di composto: si nota un leggero sviluppo di calore e si forma un grumo pastoso. Per purificare il prodotto, il modo migliore è di sciogliere il grumo suddetto in alcool e addizionare poi la soluzione con acqua: si ha così un precipitato polverulento che si sbatte con carbonato sodico per liberarlo dall'acido benzoico. Il residuo (g. 0,8) si cristallizza più volte dall'alcool metilico, dov'è discretamente solubile, e allora si presenta in bei prismetti duri, incolori, lucenti, che a 180° cominciano a divenir bruni e a 184° fondono decomponendosi. Il composto si analizza dopo averlo tenuto nel vuoto sino a peso costante.

I. sostanza g. 0.1570; CO^2 g. 0,3966; H^2O g. 0,0922.

II. » g. 0,2176; N. cc. 11; 23°; 750 mm.

Calcolato per $C^{29}H^{30}O^6N^2$: C 69,3 H 6,0 N 5,57

Trovato %: C 68,88 H 6,5 N 5,62.

SANTONIN-IDROSSILAMMINOSSIMA.

Benzalderivato.

Grammi 1 (1 mol.) sciolti a caldo in alcool a 96° si tengono un'ora su b. m. a ricadere insieme con g. 0,72 (2 mol.) di benzaldeide. Con il raffreddamento cristallizzano ciuffi di prismetti incolori trasparen i, i quali all'aria divengono opachi. Il prodotto vien purificato per cristallizzazioni ripetute dall'alcool acquoso nel quale è facilmente solubile a caldo, molto meno a freddo. Fonde, allora, a 217° con sviluppo di bollicine gassose. Portato a peso costante viene analizzato.

Sostanza g. 0,2084; N cc. 14,9; 28°,5; 750 mm.

Calcolato per $C^{22}H^{26}O^4N^2$ N 7,34; Trovato %: N. 7,71

Non riduce il liquido di Fehling a freddo neppure dopo lungo tempo.

Acido santoninico della santonin-idrossilamminossima α.

Se si scioglie la santoninidrossilamminossima α in soda a freddo e si aggiunge poi alla soluzione uno quantità d'acido cloridrico corrispondente alla base impiegata, entro qualche ora cominciano a separarsi delle rosette formate di cristalli in tavole rettangolari, incolori, trasparenti. Il prodotto così ottenuto, ricristallizza allo stesso modo dall'acqua bollente; è pochissimo solubile nei solventi organici. Seccato su acido solforico nel vuoto, dove raggiunge assai lentamente il peso costante, dà all'analisi:

I. sostanza g. 0,1924; CO^2 g. 0,4012; H^2O g. 0,1413

II. » g, 0,1462; N cc. 12; 26°; 760 mm.

Calcolato per $C^{15}H^{24}O^5N^2$; C 57,6; H 7,7; N 8,9

Trovato %; C 56,86; H 8,1; N 9,0.

Per riscaldamento a 100°, si disidrata con molta lentezza; portato, però, alla temperatura di 140° svolge acqua tumultuosamente e lascia un residuo bianco, solido, il quale si decompone poi a 230° circa. Questo residuo sciolto nell'acqua bollente cristallizza

con il riposo nella forma caratteristica dell'idrossilamminossima α. La soluzione acquosa del composto che descriviamo ha reazione fortemente acida; riduce lentamente il liquido di Fehling a freddo, rapidamente a caldo; non dà nessuna colorazione con cloruro ferrico.

AZIONE DELL'ACIDO CLORIDRICO SULLA SANTONIN-IDROSSILAMMINOSSIMA.

1°. *Santoninidrossilammonio-idrossilamminossima.* — L'acido cloridrico diluito, agisce su di essa a freddo provocando subito separazione d'idrossilammina Per aggiunta di carbonato sodico alla soluzione acida precipita l'idrossilamminossima β.

Una soluzione acquosa del sale suddetto, addizionata con qualche goccia d'acido cloridrico. dopo pochi minuti d'ebollizione separa un precipitato risultante d'un miscuglio di santonina, santoninidrossilamminossima β e santoninossima.

2°. *Santoninidrossilamminossima* β. — Trattata a freddo con acido cloridrico diluito si scioglie. Dalla soluzione lasciata a sè alla temperatura ambiente, anche dopo molto tempo, riprecipita con carbonato sodico in gran parte inalterata.

A caldo, per ebollizione prolungata, la soluzione acida dà, santoninossima e santonina.

3°. *Santoninidrossilamminossima* α. — Solubilissima in acido cloridrico, a cui cede facilmente a freddo idrossilammina. Le soluzioni cloridriche col tempo depositano aghetti bianchi riuniti in ciuffetti, che si decompongono à 200°-201°; non abbiamo ulteriormente verificato a causa della piccola quantità disponibile di tale prodotto, se si tratti o no di un miscuglio dei prodotti di decomposizione dell'idrossilamminossima α.

La soluzione di questa sostanza in acido cloridrico diluito 1 a 20, dopo mezz'ora di riscaldamento a b. m. deposita santonina. Le acque madri portate a secco lasciano un residuo egualmente formato di santonina.

La santoninidrossilamminossima α si decompone per mezzo dell'acido cloridrico assai più facilmente dell'isomero.

Ossidazione delle santoninidrossilamminossime.

Se si fa bollire una soluzione in acqua, o cloroformio, o alcool metilico della santoninidrossilamminossima α in presenza d'un eccesso di ossido di mercurio precipitato di recente, questo vien

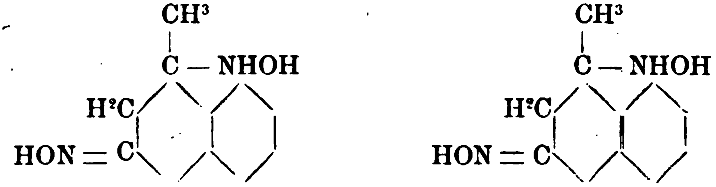
ridotto energicamente e la soluzione si colora prima in giallo chiaro e poi sempre più intensamente fino a giallo rossastro.

Adoperando come ossidante il miscuglio cromico non si osserva una colorazione diversa.

Analogamente si comporta, nelle stesse condizioni, la santoninidrossilamminossima β.

I risultati di queste ricerche ci permettono soltanto alcune osservazioni.

Le formole che rappresenterebbero la santonina, tanto quelle con due doppii legami, che l'altra con un solo doppio legame e un ciclo polimetilenico, si accordano con la formazione dei composti idrossilamminici, poichè secondo la regola di Harries, contengono tutte il doppio legame adiacente al carbonile. Dato inoltre che il gruppo NHOH va in posizione β rispetto al CO risulterebbero sia dalla formola di A. Angeli e L. Marino, sia da quella di G. Bargellini, delle ossime-idrossilammine terziarie:



le cui proprietà caratteristiche cioè riduzione del liquido di Fehling (a caldo, non a freddo), rigenerazione dell'ossima con acido cloridrico diluito, se non corrispondono del tutto a quelle dei composti da noi ottenuti (poichè l'α- e la β idrossilamminossima riducono lentamente a freddo il Fehling; e con acido cloridrico diluito la α a caldo dà santontonina, la β a freddo rimane inalterata e a caldo dà l'ossima e la santonina) non presentano tuttavia tali differenze da basarci una diversità di struttura.

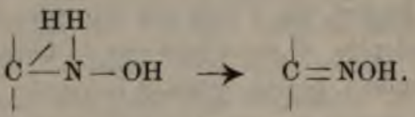
Però una proprietà caratteristica delle ossime-idrossilammine terziarie è quella di dare nell'ossidazione con ossido di mercurio (in soluzione alcoolica, o acquosa,) o con bicromato dei composti *nitrosi* i quali allo stato liquido o in soluzione presentano una colorazione azzurra (reazione di Piloty e Ruff). Così trova Harries per le idrossilamminossime del cicloexenone (¹), del car-

(¹) Berichte *31*, 1383.

venone (1), del 3- 5- dimetilcicloexenone (2), del 3 metil- 5- fenil- Δ^2 esenone (3), del 3 metil- 5- isopropilcicloexenone (4).

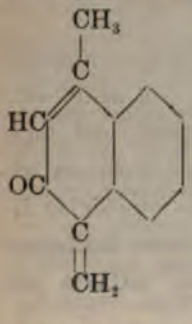
Anche le idrossilammine semplici dànno i nitrosi colorati in azzurro, così, della serie grassa, la diacetonidrossilammina (5) e della serie aliciclica la pulegonidrossilammina, che dà il nitrosomentone (6).

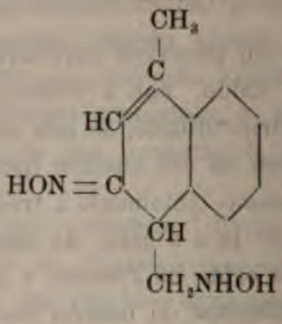
Quelle invece aventi l'NHOH attaccato a un carbonio secondario e che riducono già a freddo il Fehling, come ad esempio l'ossiaminocarvossima (7), dànno per ossidazione un composto non colorato, un'ossima.



Evidentemente, neppure un'idrossilammina con NHOH attaccato a un carbonio primario può dare un derivato colorato (8).

Al fatto della colorazione azzurra, benchè abbastanza generale, noi non vorremmo dare una soverchia importanza; pur tuttavia si potrebbe trovare per la santonina una formola (I) che ci andasse d'accordo, pur non essendo in contrasto con il noto suo comportamento. Da tale formola potrebbe derivare un'idrossilamminossima primaria (formola II).





(1) Loc. cit. 2896.
(2) Berichte *32*, 1340.
(3) Loc. cit.
(4) Loc. cit.
(5) Harries e Jablonsky, Berichte *31*, 1371.
(6) Harries e Roessler, Berichte *32* 3357.
(7) Berichte *32* 1372.
(8) Il canfenone, composto policiclico, pur avendo il carbonile e il doppio legame ciclico adiacenti, non dà un'idrossilamminossima, ma solo un 'ossima.

per il colmarsi del doppio legame alifatico, come avviene per il pulegone ([1]), contrariamente a quanto ritenevasi prima, cioè, che soltanto i composti aventi il doppio legame nel nucleo contenente il CO potessero dare le idrossilamminossime e gli altri, invece, dessero gli idrossilamminchetoni.

E questa formola spiegherebbe ancora un fat o da noi osservato: cioè, che la santonina trattata con acido cloridrico *puro e secco* ne addiziona *due* molecole, come fanno i chetoni aventi *due* doppi legami adiacenti al carbonile, e il composto, se trattato immediatamente con acqua, ridà la santonina ([2]).

La trasformazione della santonina in desmotroposantonina avverrebbe semplicemente per emigrazione del doppio legame alifatico nell'interno del nucleo in posizione Δ_3 rispetto al CO, il che avviene quando dal carvone si origina il carvacrol e fatti analoghi si verificherebbero nella trasformazione della santonina negli acidi santonico foto- e isofotosantonico.

D'altra parte, dalla suddetta formola non potrebbe derivare un prodotto di ossidazione $C^{11}H^{16}O^{8}$ tipo dialchilmalonico, cioè con due carbossili attaccati da un medesimo atomo di carbonio, ma potrebbe darsi che l'accumulo di molti carbossili in una molecola faciliti l'eliminazione dell'anidride carbonica, così da non essere necessario, perchè ciò avvenga, che due di essi siano attaccati a un medesimo atomo di carbonio ([3]).

([1]) Semmler, Berichte, *38*, 146.

([2]) L'acido santonico e la desmopotrosantina non addizionano acido cloridrico.

([3]) In una breve Nota G. Bargellini e C. Gialdini (Rendiconti della Società chimica di Roma, vol. VI, n. 2); A Lincei XVII, serie. V 1° sem. p. 548 dicono di aver ottenuto l'acido dichetonico $C^{15}H^{20}O^{7}$ di A. Angeli e L Marino facendo agire un eccesso di ozono sulla santonina.

Noi dobbiamo riconoscere che tal fatto parla molto a favore della formula proposta da Angeli e Marino per la santonina; tuttavia continueremo le nostre ricerche per vedere se anche i risultati di queste potranno con la suddetta formula mettersi d'accordo.

Istituto Chimico della R. Università di Cagliari.

Sugli idroalogenuri colorati dei chetoni non saturi della serie aromatica.

Nota di L. FRANCESCONI e G. CUSMANO.

(Giunta il 10 aprile 1908).

Fin dal 1881 Claisen e Claparède ([1]) avevano osservato che, facendo agire l'acido cloridrico sul dibenzalacetone, si forma un composto rosso, il quale, per trattamento con acqua, si scinde nell'acido e nel chetone giallo chiaro inalterato. Tale composto venne ritenuto come una cloridrina, e ciò fino al 1901, quando Baeyer e Villiger ([2]), sviluppando la teoria dei sali d'osonio, proposero per esso la formula

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CH = CH.\overset{\displaystyle \|}{C}.CH = CH.C_6H_5 \\ O \\ | \\ HCl \end{array}$$

In seguito ([3]) gli stessi AA., esclusa la possibilità della formazione di un gruppo chinoide nella molecola degl'idrocloruri del chetone del tipo dibenzalacetone, attribuirono la causa della loro intensa colorazione appunto al formarsi del sale suddetto e chiamarono il fenomeno *alocromia*.

La formula di sali d'osonio fu subito (1903) accettata da Zinke e Mühlhausen ([4]) per i composti da loro descritti del p-diossidibenzalacetone con gli acidi cloridrico, bromidrico e solforico. Gli AA., però, osservano che il gruppo carbonilico non è dà ritenersi la sola causa dell'addizione di questi, perchè essa non avviene più per il bromuro del p-diossidibenzalacetone; che quindi la causa va ricercata in prima linea nel gruppo CH : CH . CO . CH : CH e poi anche in altri gruppi, come l'ossidrile, ossimetile, ecc. e nel complesso della molecola.

Vorländer e Mumme, ([5]) sperimentando su una lunga serie di chetoni del tipo dibenzalacetone, ottengono, per azione degli idra-

([1]) B., *14*, 350.
([2]) B., *34*, 2679.
([3] B. B., *35*, 1181 (1902).
([4]) B., *36*, 130.
([5]) B., *36*, 1470.

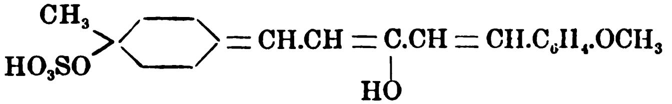
cidi due specie di derivati isomeri, contenenti due mol. d'acido per una del chetone: gli uni (A) colorati intensamente e facilmente decomponibili con acqua; gli altri (B), incolori e stabili. Osservano che sino allora, per spiegare tale isomeria, si erano ricercate differenze di struttura. Per i derivati B era concorde l'opinione, che in essi gl'idracidi entrino a colmare i doppi legami etilenici allo stesso modo degli alogeni. Per i derivati A, oltre alla formula di Baeyer e Villiger, su scritta, si potevano avanzare, secondo le vedute di Kehrmann e Wentzel ([1]), una formula chinonica:

$$\overset{H}{\underset{Cl}{>}}C_6H_4 = CH.CH = \underset{\underset{HO}{|}}{C}.CH = CH.C_6H_5$$

e, secondo la teoria di Thiele ([2]) dell'addizione 1-4 per parziali valenze, anche la seguente:

$$C_6H_4.\underset{\underset{Cl}{|}}{CH} - CH = \underset{\underset{OH}{|}}{C}.CH = CH.C_6H_5$$

Ma Vorländer esclude tutte e tre tali formole. La prima, perchè non gli spiega come i chetoni da lui e Mumme studiati non addizionino mai una sola molecola d'idracido (come se agisse il solo CO), o tre molecole (come se agissero simultaneamente il CO e i doppi legami). La seconda, accogliendo le ragioni che indussero Baeyer e Villiger a rifiutarla, vale a dire, perchè i prodott: d'addizione colorati del dianisalacetone, trattati con acqua, non eliminano alcoo metilico, come dovrebbe avvenire se avessero la formula



La terza formula, infine, Vorländer la esclude, perchè egli non potè ottenere acetilderivati dai detti composti A ([3]).

Perciò, ritiene che quest'ultimi non siano sali; ma il risultato dell'addizione determinata da una differenza di potenziale esistente tra le molecole dei chetoni e degli acidi, ch'egli considera mole-

([1]) B., *34*, 3818 (1901).
([2]) Ann., *306*, 86.
([3]) B., *36*, 1483.

cole-ioni. Le molecole dei chetoni hanno una certa capacità elettrica; ma l'elettricità sl manifesta con maggior tensione nei doppi legami, determinando i primi gradini della reazione, i quali si possono sempre mettere in evidenza [1].

Una tensione può anche manifestarsi in altre parti della molecola ma subordinatamente ai doppi legami; ciò che spiegherebbe come Hoogewerff e van Dorp [2] abbiamo trovato chetoni del tipo dibenzalacetone che addizionano a -15^0 tre molecole d'acido solforico o d'acido fosforico; e come Vorländer stesso e Turbandt [3], operando a basse temperature, abbiano ottenuti prodotti d'addizione di chetoni consimili con quattro molecole d'idracidi alogenici.

Vorländer non crede che l'isomeria tra i derivati A e B sia dovuta a diversità di struttura; per lui quegli idroalogenuri sono gli stessi composti molecolari, ma energeticamente diversi. E perciò, tenendo presente che, se è pur vero che tutte le parti della molecola del chetone influiscono sull'addizione, tuttavia sono sempre i doppi legami etilenici i punti in cui l'energia della molecola stessa si manifesta maggiormente e che quindi verso di essi si devono portare le molecole degli acidi, egli dà ai composti A e B le seguenti formule:

$$\text{A)}\quad \begin{array}{c} C_6H_5.CH - CH.CO.CH - CH.C_6H_5 \\ (HCl) \qquad\qquad (HCl) \end{array}$$

$$\text{B)}\quad \begin{array}{ccccc} C_6H\ .CH & - & CH.CO.CH & - & CH.C_6H_5 \\ | & & | \qquad | & & | \\ Cl & & H \qquad H & & Cl \end{array}$$

La struttura è quindi la stessa; il modo diverso con il quale è scritto l'idracido, sta ad indicare il diverso grado di stabilità con cui le molecole di questo sono legate alla molecola del chetone nelle due specie di composti.

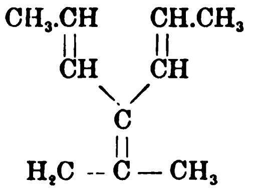
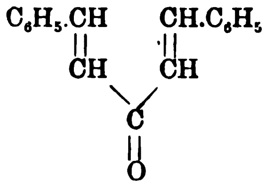
Contro le vedute di Vorländer e collaboratori, F. Strauss [4], in un notevole lavoro, in cui descrive composti fra il dibenzalacetone e i sali metallici, sostiene l'ipotesi di Baeyer e Villiger, cioè che tali derivati e gl'idroalogenuri siano sali dell'ossigeno plurivalente; esprime, inoltre, la convinzione che i due gruppi cinnamenilici del dibenzalacetone esercitino un'azione specifica sul carbonile.

(1) Vorländer e Hayakawa, B., *36*, 3528.
(2) Kon. Akad v. Wetensch., Amsterdam (1903)
(3) B., *37*, 1644.
(4) B., *37*, 3277 (1904).

Anche Rosenheim e Levy ([1]) da esperienze analoghe a quelle di Strauss, deducono che la tendenza delle sostanze organiche non sature ossigenate, a formare prodotti d'addizione con acidi, o con sali metallici, sia dovuta al loro contenuto in ossigeno, e che l'attività di questo a reagire sia favorita dalla presenza di doppi legami.

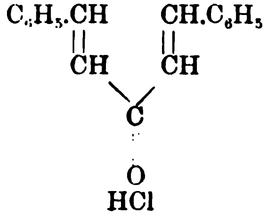
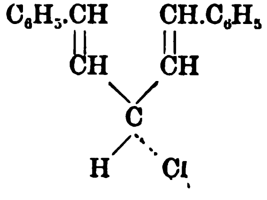
Ma nè Strauss, nè quest'ultimi chimici credono fin qui di poter indicare il modo come le molecole d'idracido o dei sali si uniscano all'ossigeno e fra loro.

Baeyer ([2]), a sua volta, chiudendo il magistrale studio sulle relazioni fra la colorazione e la struttura chimica delle sostanze organiche, nota l'analogia esistente tra il fulvene e il dibenzalacetone

e, siccome ha dimostrato che la causa della colorazione del primo risiede nel doppio legame tra il carbonio metenico e il nucleo, doppio legame ch'egli ha chiamato, perciò, ***carbonio doppio legame***, pensa che pure per l'idrocloruro del secondo si debba ricercare la causa su detta anche in un ***carbonio doppio legame*** o in una ***carbonio valenza***.

Nel dibenzalacetone ambedue le specie di legami cromofori si possono avere dal carbonile, variando il modo d'addizione degli acidi, come mostrano le formole seguenti fra le quali resta da scegliere:

I.  II. 

Fr. Strauss ([3]) in uno studio del dibenzalacetone chetocloruro nel quale riprende e dimostra assai elegantemente il suo concetto

([1]) B., *37*, 3662 (1904).
([2]) B., *38*, 569 (1905).
([3]) B., *39*, 2977.

che il gruppo centrale del dibenzalacetone deve avere reazioni speciali, si dichiara favorevole alla prima delle formole di Baeyer; difatti, il chetocloruro, cui spetta la formola

$$C_6H_5.CH:CH.\underset{Cl\quad Cl}{\underset{\wedge}{C}}.CH:CH.C_6H_5$$

analoga alla II, dà con cloruro stannico composti bleu, mentre l'idrocloruro del dibenzalacetone e i derivati di esso con i sali metallici sono gialli o rossi, e d'altra parte l'idrocloruro stesso non è, come ci s'aspetterebbe dalla formola II, prodotto di passaggio al chetocloruro.

Fin dallo scorso anno, noi andavamo sperimentando l'azione dell'acido cloridrico gassoso sulla santonina, chetone aliciclico, per chiarirne la costituzione e spiegarne il meccanismo di trasformazione in desmotroposantonina. Ma poichè ci sembrò che lo studio dell'azione degli idracidi non fosse stato esteso a tutti i tipi di chetoni non saturi e non fossero bene stabilite le regole dell'addizione stessa; dato, inoltre, che i chimici non sono d'accordo sulla costituzione dei prodotti tipo A; pensammo fosse utile al nostro scopo completare, prima, il quadro dei chetoni aromatici, passare, poi, allo studio dei chetoni aliciclici e vedere se si possa risolvere il problema della costituzione dei prodotti instabili applicando le regole di Thiele dell'addizione ai doppi legami.

Allo scopo di completare, intanto, lo studio dei chetoni aromatici, ne abbiamo preparato una serie, tenendo conto, nello sceglierli, e del numero dei doppi legami, da uno fino a quattro, e della disposizione di questi rispetto al carbonile, e infine dei gruppi sostituenti da introdurre nei vari tipi. Abbiamo scelti il benzal-, salicil-, vanillal-, l'anisal-, il piperonal- e metllvanillalacetone fra i chetoni a un sol doppio legame; il cinnamal- benzalpiperonalacetone, fra quelli a due doppi legami: il benzal-, l'anisal-, il piperonal- il salicial-, il vanillal- e metilvanillalacetone fra quelli a tre doppi legami; il dicinnamalacetone fra quelli a quattro.

Alcuni di questi chetoni erano stati già descritti e furono da noi preparati o con i metodi già applicati, o per vie diverse; altri saranno fatti conoscere in questa memoria.

Sulla serie sudetta abbiamo fatto agire a secco l'acido cloridrico, ottenendo i derivati instabili di fronte all'acqua.

Solo in alcuni chetoni a tre doppi legami, scelti fra quelli che meglio si prestavano per la facilità di preparazione e per i caratteri, abbiamo fatto agire il bromo, sia per studiarne il modo d'addizione, che non sempre, come si sa, avviene gradatamente o totalmente, sia per seguire, poi, il comportamento dei vari prodotti di essa di fronte all'acido cloridrico.

PARTE SPERIMENTALE.

Vanillalacetone

$$\begin{matrix} HO \\ CH_3O \end{matrix} \!\!>\! C_6H_3.CH = CH.CO.CH_3$$

Si sciolgono g. 25 di vanillina in 100 cc. d'acetone e alla soluzione si aggiungono 70 cc. di soda al 10 $^0/_0$, una quantità d'alcali, cioè, un poco maggiore di quella necessaria per saturare l'ossidrile fenico. A poco a poco il liquido diviene rosso sangue. Dopo 48 ore si riscalda leggermente a b. m. per scacciare l'eccesso d'acetone, si diluisce con acqua e s'acidifica con acido acetico.

Precipita una sostanza giallastra, che forma grossi grumi; si raccoglie, si fa asciugare, indi si riscalda a ricadere con benzolo. Una gran parte rimane indisciolta e siccome falliscono per essa tutti i tentativi di purificazione, viene abbandonata. La parte che si scioglie in benzolo si deposita per raffreddamento della soluzione, in aghetti gialli riuniti a ciuffi. Si purifica mediante ripetute cristallizzazioni dall'alcool e acqua. Allora fonde a 129-130°. I caratteri di tale sostanza corrispondono esattamente a quelli del vanillalacetone ottenuto da Tiemmann ([1]) trattando con emulsina il rispettivo glucoside.

Metilvanillalacetone

$$\begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix} \!\!>\! C_6H_3.CH = CH.CO.CH_3$$

Si prepara facendo agire in una soluzione di metilvanillina ([2])

([1]) B., *18*, 3492.

([2]) Abbiamo ottenuta assai facilmente la metilvanillina nel seguente modo: Gr. 25 di vanillina si sciolgono a caldo nella quantità calcolata di soda al 10 $^0/_0$ (cc. 70) e alla soluzione ancora calda si aggiungono cc. 16,8 di dimetilsolfato Dopo qualche istante d'agitazione si separa un olio. Si lascia il tutto a sè per alcune ore; indi si alcalinizza ed estrae con etere. Scacciato questo a b. m., dopo essiccazione su cloruro di calcio, si distilla il residuo oleoso. Questo bolle quasi totalmente a 280°; il distillato in breve cristallizza in lunghi aghi fus. 42°-43°.

in acetone acquoso (metilvanillina g. 5, acetone cc. 15, acqua cc. 15) una soluzione d'idrato sc lico al 10 % (cc. 10). Si s para subito un olio giallo chiaro, che a poco a poco diviene rossastro e in parte cristallizza. La cristallizzazione, però, non si fa mai totalmente anche dopo molto tempo. La sostanza oleosa è solubilissima in etere acetico a freddo, mentre quella cristallina lo è a caldo; perciò quest'ultima si riesce ad aver pura mediante cristallizzazioni da quel solvente. Il prodotto così ottenuto è in aghetti gialli; fonde a 168°; è solubile in etere, alcool, cloroformio, benzolo. Si può anche ottenere per metilazione del vanillalacetone predetto.

Benzal-cinnamalacetone

$$C_6H_5.CH=CH.CO.CH=CH.CH=CH.C_6H_5$$

Si sciolgono quantità equimolecolari di benzalacetone e di aldeide cinnamica in alcool e alla soluzione si aggiungono poche gocce di soda al 10 %. La soluzione diviene rossastra e leggermente fluorescente e quasi subito comincia a separare un olio. Nel giro di poche ore questo si cambia in una massa cristallina giallastra. Il prodotto raccolto e spremuto alla pompa si ricristallizza un paio di volte dall'etere acetico; così si ha in aghetit giallo-citrino che fondono a 109-110°. Ad identici risultati si giunge, copulando il cinnamalacetone con la benzaldeide. Scholtz (¹), che preparò appunto secondo quest'ultima via il benzalcinnamalacetone dà il p. f. 106°.

Anisal-cinnamalacetone

$$CH_3O.C_6H_4.CH=CH.CO.CH=CH.CH=CH.C_6H_5$$

Non si conosceva. Per prepararlo, si sciolgono in alcool aldeide anisica e cinnamalacetone in proporzione di molecola a molecola, e si aggiunge alla soluzione soda al 10 % in ragione di 1 cc. per ogni gramma d'aldeide. Il liquido si colora in rossastro e talvolta assume una fluorescenza verde. Aggiungendo acqua, precipita un olio, il quale a poco a poco cristallizza. La sostanza raccolta alla pompa, si purifica mediante ripetute cristallizzazioni da miscugli di etere acetico ed etere: allora si presenta in cristalli giallo-chiaro, splendenti f. 138°. L'analisi dette i seguenti risultati, per il prodotto tenuto a 100° fino a costanza di peso.

(¹) B., *29*, 614

Sost. gr. 0.2266; CO_2 gr. 0,6897; H_2O gr. 0,1290.

Calc. p. $C_{20}H_{17}O_2$: C 82,76; H 6,20; trov. %: C 82.99; H 6,32.

L'anisalcinnamalacetone appena purificato è inodoro; ma col tempo in recipiente chiuso, prende l'odore dell'aldeide cinnamica e il suo p. f. si abbassa. E' assai solubile in cloroformio e in benzolo, assai meno in alcool etilico e metilico, in etere, tetraclorometano, ligroina.

Piperonal-cinnamalacetone

$$CH_2\left\langle{}^{O}_{O}\right\rangle C_6H_3.CH = CH.CO.CH = CH.CH = CH.C_6H_5$$

Anche questo chetone non si conosceva. Si ottiene con il processo descritto innanzi e con rendita quasi quantitativa. Si purifica, mediante ripetute cristallizzazioni dall'etere acetico. Si hanno, così, cristallini giallo-chiaro, lucenti, f. 127°. Analisi:

Sost. gr. 0,2202; CO^2 gr. 0,6374; H_2O gr. 0,1058.

Calc. p. $C_{20}H_{16}O_3$: C 78,86; H 5,36; trov. %: C 78,92; H 5,33.

Il piperonalcinnamalacetone è assai solubile in cloroformio e in etere acetico; meno in alcool e in etere; meno ancora in ligroina. La sua soluzione alcoolica gialla, per aggiunta d'alcali diviene rossastra e assume una fluorescenza verde.

Metilvanillal-cinnamalacetone

$$\begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix}\Big\rangle C_6H_3\, CH:CH.CO.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$$

Dalle soluzioni alcooliche dell'aldeide e del chetone, trattate con soda, si separa, aggiungendo acqua, un olio, che cristallizza solo in parte e assai lentamente. Il prodotto è solubilissimo in alcool, etere acetico, acido acetico, benzolo. Per evaporazione spontanea o per distillazione di parte del solvente, rimane un olio denso, rossastro. Solo con molta difficoltà si riesce a far cristallizzar questo dall'etere: e allora si hanno foglioline giallo-chiaro f. 110°, probabilmente il metilvanillalcinnamalacetone sconosciuto.

Condensazione dell'aldeide salicilica con il cinnamalacetone

Salicilal-cinnamalacetone

$$HO.C_6H_4.CH : CH.CO.CH:CH.CH:CH.C_6H_5 \ (?)$$

Si scioglie l'aldeide salicilica in poco più della quantità calco-

lata di soda al 10 % e la soluzione si versa in una soluzione alcoolica di cinnamalacetone. Si ha quasi subito una colorazione rosso-sangue-intenso. Dopo una settimana gran parte dei corpi messi a reagire è ancora inalterata. In seguito, a poco a poco, si forma un piccolo deposito fioccoso rosso mattone. Aggiungendo molta acqua addizionata con acido cloridrico si ha un precipitato voluminoso giallo-sporco. Questo si scioglie in alcool all'ebollizione e con il raffreddamento si deposita in gran parte come polvere amorfa; concentrando le acque madri si ha ancora di questo prodotto. E' solubilissimo in cloroformio; meno in benzolo, da cui riprecipita per aggiunta di benzina. Non fonde, ma annerisce con l'elevarsi della temperatura. E' insolubile negli alcali. Le acque madri alcooliche da cui sono state separate le ultime porzioni della polvere descritta, si colorano in rosso con gli alcali. Si portano a secco e i residui si fanno bollire con cloroformio, dove si sciolgono con difficoltà. Dalle soluzioni, col raffreddamento si separano foglioline d'un giallo-chiaro, f. 163°, solubili negli alcali caustici con colorazione rosso-sangue. Quest'ultimo prodotto, che abbiamo potuto ottenere solo in piccolissima quantità, è probabilmente il salicilal-cinnamalacetone.

Condensazione della vanillina con il cinnamalacetone

Vanillal-cinnamalacetone

$$\left.\begin{matrix} HO \\ CH_3O \end{matrix}\right\rangle C_6H_3 . CH:CH.CO.CH:CH.CHC_6H_5 \; (?)$$

I risultati di questa condensazione sono analoghi a quelli sudescritti. Anche qui si ottiene come prodotto principale una polvere amorfa giallastra, insolubile negli alcali caustici, che ad alta temperatura carbonizza senza fondere.

Nelle acque madri alcooliche si riscontra piccola quantità d'un prodotto giallo chiaro, che si colora in rosso con gli alcali e il quale è, probabilmente il vanillalcinniamaacetone ricercato.

Azione del bromo sui chetoni non saturi a tre doppi legami.

Dai chetoni del tipo

$$R.CH:CH.CO.CH:CH.CH:CH.R$$

erano da aspettarsi due isomeri bialogenati:

RCHBr . CHBr . CO . CH : CH.CH : CHR

R . CH : CH . CO . CHBr . CH : CH . CHBr . R

e due tetraalogenati, derivanti dai precedenti:

R . CHBr . CHBr . CO . CHBr . CH : CH . CHBr . R

R . CH : CH . CO . CHBr . CHBr . CHBr . CHBrR

Tuttavia, facendo agire due, o quattro atomi di bromo sull'anisal- e sul piperonalcinnamalacetone abbiamo potuto caratterizzare, rispettivamente, solo un derivato bi- e un derivato tetrabromurato.

Come si sa, i chetoni non saturi aromatici, studiati nel presente lavoro, si colorano variamente con acido solforico concentrato (reazione di Claisen). Però, è stato osservato, che i tetrabromuri e i dibromidrati incolori dei chetoni del tipo dibenzalacetone non posseggono più la proprietà sudetta, la quale, invece, si conserva dai dibromuri e dai monoidrobromuri.

Le colorazioni si hanno, quindi, solo allorquando sono presenti, doppi legami etilenici e, precisamente, per quanto è stato esposto nella parte teorica, quando questi formano sistema congiunto con il doppio legame del carbonile.

Dalle colorazioni con acido solforico, si può dunque, in qualche caso, argomentare sulla costituzione dei bromuri. Così, se non si potrà scegliere, con questo mezzo, fra le due possibili formule dei dibromuri dei chetoni a tre doppi legami, perchè esse mostrano che tali prodotti devono sempre dare una reazione colorata, si potrà, invece scegliere tra le due formole dei derivati tetralogenati. Difatti, una sola di esse fa prevedere la reazione, e siccome nel fatto questa non si ha, si deve concludere che ai derivati stessi spetti la formola

R . CHBr . CHBr . CO . CHBr . CH : CH . CHBr . R .

Del rimanente, per stabilire con sicurezza le formole dei derivati bromurati suddetti, abbiamo intrapreso ricerche sintetiche (1).

Bibromoanisalcinnamalacetone.

Si scioglie 1 grammo del chetone (1 mol.) in cloroformio secco e alla soluzione se ne aggiunge un'altra pure in cloroformio di

(1) Possiamo dire fin d'ora di aver ottenuto, facendo agire acido cloridrico in una soluzione cloroformica di bibromobenzalacetone e benzaldeide, il bibromodibenzalacetone.

gr. 0 54 (2 at.) di bromo. Si ha un leggero sviluppo di calore; la soluzione da gialla si fa rosso-ciliegia e, dopo 24 ore, rosso-violaceo. Allora si lascia svaporare spontaneamente il solvente in una capsula: si notano appena fumi di acido bromidrico. Il residuo bianco giallastro vien lavato con alcool a freddo e poi fatto bollire con etere che asporta piccole quantità di sostanza colorante. Cosí ottenuto il prodotto si presenta in prismetti incolori, microscopici; fonde 135°-136° in un liquido rosso e tosto si decompone. Si scioglie a caldo con difficoltà nel benzolo, colorando in rosso; con il raffreddamento la soluzione si decolora e separa assai lentamente il prodotto su descritto, che viene analizzato:

Sost. gr. 0,1614; Br gr. 0,0569

Calc. per $C_{20}H_{18}O_2Br_2$: Br °/₀ 35,52; trov.: Br °/₀ 35,25.

Il bibromoanisalacetone non varia di peso nè si colora per trattamento con HCl secco. Si scioglie nell'acido solforico concentrato, colorando in rosso paonazzo d'un'intensità alquanto inferiore a quella che si ottiene dal chetone inalterato. Col tempo la soluzione si decolora e si forma un precipitato rossastro.

Tetrabromoanisalcinnamalacetone.

A una soluzione in cloroformio secco di gr. 1,5 (1 mol.) d'anisalcinnamalacetone, si aggiunge, a poco a poco, una soluzione pure cloroformica di gr. 1,62 (4 at.) di bromo; si ha sviluppo di calore e una fugace colorazione violacea intensa, che si cambia in rosso. Si raffredda con acqua corrente e si aggiunge il rimanente del bromo. Dopo circa tre giorni, dalla soluzione rossa si deposita una sostanza bianca, formante come una massa voluminosa di fili. Vien raccolta alla pompa, lavata a freddo con alcool assoluto e con etere. Si hanno così aghi microscopici, bianchi sericei, che fondono a 146°-147° in un liquido rosso, e con decomposizione.

Le acque madri cloroformiche separate dalle altre frazioni della sostanza, che vanno depositando, vengono in fine, portate a secco nel vuoto. Il residuo giallastro si fa prima bollire con etere, che ne scioglie una piccola parte; poi si cristallizza dal cloroformio, dov'è solubile a caldo con colorazione rossa. Con il raffreddamento la soluzione si decolora e fornisce il solito prodotto p. f. 146-147° Dall'etere usato come lavaggio, si ha una piccola quantità di so-

stanza, d'aspetto simile a quello del prodotto principale, ma fondente a 131-133°. Fu potuto analizzare solo il prodotto p. f. 146-147.

Sostanza gr. 0,1834; Br gr. 0,0944.

Calc. per $C_{20}H_{18}O_2Br_4$: Br % 52,43; trovato: Br % 51,50.

Quest'ultima sostanza trattata con acido solforico concentrato non si colora subito. Col tempo si colora alquanto in violaceo. La frazione, invece, p. f. 131-133° si scioglie nell'acido solforico con colorazione rossa tendente al violaceo; non si è potuto determinare se sia costituita da un'unica sostanza o da un miscuglio del tetrabromo con il bibromoanisalacetone.

Esabromoanisalcinnamalacetone.

Mescolando a poco a poco le due soluzioni cloroformiche del chetone e del bromo, presi in proporzione, di una molecola del primo per sei atomi del secondo, si nota un leggero sviluppo di calore, per cui l'operazione va eseguita raffreddando la soluzione contenente il chetone.

Il giorno dopo, la soluzione rossoviolacea, che svolge un poco d'acido bromidrico viene portata a secco nel vuoto. Il residuo è solido e d'un bianco leggermente violaceo. Si scioglie in gran parte in etere, colorandolo in rosso. Con il raffreddamento, la soluzione separa una sostanza bianca microcristallina f. 116-118° la quale, per ulteriori cristallizzazioni dall'etere, va finalmente a fondere a 144°, formando un liquido violaceo. La porzione del prodotto grezzo che non si scioglie in etere è bianco-violacea; cristallizza dal cloroformio come una polvere microcristallina del colore suddetto e che fonde a 172° ½ in un liquido violaceo. Questa frazione, in quantità assai piccola, non fu potuta analizzare. La frazione p. f. 144°, che costituisce il prodotto principale dette all'analisi:

Sostanza gr. 0,1754; Br gr. 0,1078.

Calc. per $C_{20}H_{18}O_2Br_6$: Br % 62,3; trovato: Br % 61,46.

Essa si scioglie in acido solforico senza colorare subito. A poco a poco, però dà una soluzione violacea, che a sua volta si scolora separando un precipitato bluastro.

Bibromopiperonalcinnamalacetone.

Si aggiunge a poco a poco una soluzione cloroformica di gr. 0,78

(2 at.) di bromo a una soluzione cloroformica di gr. 1,5 (1 mol.) di piperonalcinnamalacetone, la quale subito si riscalda un poco e diviene da gialla, rosso rubino. In capo a qualche ora principia a separarsi un precipitato cristallino bianco. Dopo due giorni vien raccolto e lavato con etere: allora fonde a 149-150°, formando un liquido rosso.

La soluzione cloroformica, portata a secco nel vuoto, lascia un residuo bianco rossastro, il quale, prima si fa bollire con etere (che ne scioglie una parte) e poi si cristallizza dal cloroformio. Così si ha in cristalli microscopici: bianchi, leggermente giallastri f. 149-150°. Analisi:

Sostanza gr. 0,1570; Br gr. 0 0551.

Calc. per $C_{20}H_{16}O_3Bs_2$: Br $^0/_0$ 34,46 ; trovato : Br $^0/_0$ 35,06.

Il bibromo piperonalcinnamalacetone si scioglie dopo lunga ebollizione nel benzolo, da cui si può riavere cristallizzato, aggiungando etere di petrolio e dopo molto tempo. E' solubile difficilmente a caldo in etere acetico e dà una soluzione colorata stabilmente in giallo con reazione acida, la quale per evapor zione lascia indietro un olio.

Il bibromoderivato qui descritto si scioglie in acido solforico con intensa colorazione; resta inalterato di fronte all'acido cloridrico gassoso.

Tetrabromopiperonalcinnamalacetone.

Al momento della mescolanza delle due soluzioni cloroformiche del chetone e del bromo, si ha una colorazione violacea e leggero sviluppo di calore. Raffreddando con acqua, la soluzione diviene di color rosso poco intenso. Dopo tre giorni, aggiungendo etere secco si ha un precipitato voluminoso bianco giallastro, che si raccoglie e si purifica ulteriormente per lavaggio con etere e sciogliendo a caldo in cloroformio, filtrando e addizionando etere. Dopo raffreddamento si ha una polvere bianca, la quale, alla luce, diviene leggermente rosea, fonde 147-148° formando un liquido rosso. Analisi :

Sostanza gr. 0,1985 ; Br 0,0996.

Calc. per $C_{20}H_{16}O_3Br_4$: Br $^0/_0$ 51,25 ; trovato : Br $^0/_0$ 50,2.

Le acque madri, per concentrazione, forniscono ancora lo stesso

prodotto; infine, portate a secco, lasciano un residuo giallastro. La frazione p. f. 147-148°, all'infuori del cloroformio, si scioglie poco nei comuni solventi organici. Per ebollizione con etere acetico si altera, come è stato detto per il bibromopiperonalcinnamalacetone.

Per trattamento con acido solforico concentrato o con acido cloridrico non dà alcuna colorazione.

Esabromopiperonalcinnamalacetone ?

Si mescolano assieme, raffreddando con acqua corrente, due soluzioni cloroformiche di una molecola del chetone e di sei atomi di bromo. Si notano: sviluppo d'acido bromidrico e una colorazione violacea, che presto passa al rosso. Dopo tre giorni si porta a secco nel vuoto la soluzione. Il residuo pastoso, giallastro, vien ripreso con etere e va in soluzione quasi totalmente. Rimane indietro una polvere cristallina bianco violacea, f. 157° circa, la quale, essendo in quantità troppo piccola, non viene analizzata.

La soluzione eterea con il tempo non dà luogo a cristallizzazione alcuna: mediante aggiunta di etere di petrolio, o di alcool, separa un prodotto giallo malamente cristallizzato, che alla luce va diventando rosso; per riscaldamento rammollisce, verso 70° è fuso e a temperatura più elevata si decompone. È solubilissimo in etere acetico, in benzolo, assai meno in etere di petrolio. Si scioglie in alcool, mediante lunga ebollizione: dalla soluzione cristallizza per svaporamento o si separa per aggiunta d'acqua. Il prodotto della reazione su descritta, non presenta caratteri ben determinati e dà all'analisi un contenuto in bromo, corrispondente a quattro atomi.

Sost. gr. 0,1744; Br 0,0894.

Trovato: Br °/₀ 51,27.

Probabilmente si tratta d'un prodotto non saturo, derivante dall'esabromopiperonalcinnamalacetone, per eliminazione di 2HBr.

Azione dell'acido cloridrico.

In un tubo ad U di capacità nota, con turaccioli smerigliati a perfetta tenuta e nel quale si è pesato esattamente da 0,5 a 1 grammo del chetone polverizzato e ben secco, si fa arrivare l'acido cloridrico, che esce da un apparecchio di essicamento (pomice imbevuta

d'acido solforico, anidride solforica) e si continua a far agire l'acido stesso fino a raggiungere il peso costante. Allora, dall'aumento di peso cho subisce la sostanza si toglie quello che subisce il tubo per la sostituzione dell'acido cloridrico all'aria. A questo modo si determina quanto acido cloridrico si addiziona al chetone. Ci siamo convin'i che il procedimento dà risultati abbastanza esatti, la quantità di gas trattenuta meccanicamente dai chetoni non portando variazioni sensibili.

In generale il gas viene assorbito, da prima, con un certo sviluppo di calore e abbastanza rapidamente; in seguito assai più lentamente. Talvolta, anzi, per raggiungere il peso costante occorrono molte e molte ore. In tal caso, conviene di chiudere il tubo ad U dopo qualche tempo dall'inizio dell'esperienza, e lasciare così, che l'acido in esso contenuto si combini al chetone; naturalmente, prima di pesare bisogna far passare di nuovo l'acido.

Cloridrato del benzalacetone.

Il benzalacetone preparato secondo il metodo di Claisen, si purifica mediante distillazione al vapor d'acqua. Così si ottiene bianchissimo. Si scioglie nell'acido solforico, colorandolo appena in giallo.

Appena viene in contatto con l'acido cloridrico secco, alla temperatura di 18°, diviene color carnicino; ma dopo qualche istante, il colore passa al rosso bruno e la sostanza fonde in un olio denso. Si nota un aumento di temperatura. Il peso costante si raggiunge entro qualche ora.

Sostanza gr. 0,8078; HCl assorbito gr. 0,1806.

Calc. per $C_{10}H_{10}O + HCl$: HCl °/₀ 24,9; trovato: HCl °/₀ 22,3.

Il prodotto si decolora facilmente con acqua e ridà benzalacetone sotto forma d'olio. Alla temperatura del miscuglio di ghiaccio e sale si hanno i seguenti risultati:

Sost. gr. 0,9538; HCl gr. 0,3560.

Calc. per $C_{10}H_{10}O + 2HCl$: HCl °/₀ 49,9; trovato HCl °/₀ 37,3.

Il prodotto, un olio denso rossobruno, si decolora rapidamente per agitazione cen acqua e ridà il chetone.

Cloridrato del salicilalacetone.

Si prepara il chetone seguendo il processo descritto da Har-

ries [1]. Cristallizzato dal benzolo esso è bianco. La sua soluzione in acido solforico concentrato è giallo-chiara; ma in breve tempo, per azione della luce diviene rosso-violacea. Anche il chetone allo stato secco acquista tale colorazione per la stessa causa.

Sottoposto all'azione dell'acido cloridrico gassoso, alla temperatura ambiente (18°) il chetone diviene, sul principio, di color giallo arancio. Si nota un leggero sviluppo di calore e, a poco a poco, la sostanza fonde in un olio denso rosso violaceo scuro. I risultati dell'esperienza sono i seguenti:

Sost. gr. 0,5788; HCl gr. 0,1340.

Calc. per $C_{10}H_{10}O_2 + HCl$: HCl % 22,5; trovato: HCl % 23,1.

Il prodotto, così ottenuto, trattato con acqua solidifica, ma conserva il colore violaceo. E questo colore, con diverse nuances hanno le sue soluzioni in alcool, benzolo e cloroformio.

Alla temperatura del miscuglio di ghiaccio e sale si ottiene un cloridrato giallo arancio polverulento, che con acqua si decolora, ridando il chetone. Anche in queste condizioni viene assorbita una sola molecola d'acido cloridrico; difatti:

Sost. gr. 0,6854; HCl gr. 0,1636.

Trovato: HCl % 23,8.

Il cloridrato lasciato nel tubo chiuso alla temperatura ambiente si cambia nell'olio bruno su descritto.

Cloridrati dell'anisalacetone.

L'anisalacetone si ottiene in foglioline bianchissime, distillando al vapor d'acqua al prodotto grezzo preparato con il metodo descritto da Baeyer e Villiger [2] si scioglie in acido solforico con colore giallo chiaro.

L'acido cloridrico, alla temperatura di 18°, lo colora da prima in giallo; poi in verde oscuro. Allora la sostanza in parte fonde. Raggiunto il peso costante (in 2-3 ore) si trova che l'assorbimento dell'acido si è fatto in ragione di una molecola:

Sost. gr. 0,9688; HCl gr. 0,1910.

Calc. per $C_{11}H_{12}O_2 + HCl$: HCl % 20,7; trovato: HCl % 19,71.

(1) B., *21*, 3180.
(2) B., *35*, 1191.

Il prodotto, trattato con acqua, si decolora e ridà in parte il chetone inalterato; in parte un prodotto giallastro a p. f. superiore a 130°.

Se si fa agire sull'anisalacetone l'acido cloridrico alla temperatura del miscuglio di ghiaccio e sale, si forma un blicoridrato di color giallo arancio, pulverulento, che con acqua si decompone fornendo il chetone inalterato.

Sost. gr. 0,5072; HCl gr. 0,2076.

Calc. per $C_{11}H_{12}O_2 + 2HCl$: HCl °/₀ 41,4; trovato: HCl °/₀ 40,9.

Cloridrato del vanillalacetone.

Il vanillalacetone è di color giallo citrino chiaro; si scioglie in acido solforico, dando una soluzione giallo arancio chiaro.

Appena investito dall'acido cloridrico, a temperatura ambiente, diviene rosso mattone, mentre si concreta alquanto. A poco a poco il colore si fa paonazzo scuro. L'assorbimento dell'acido cloridrico si fa lentamente, cosicchè occorrono alcune decine d'ore per raggiungere il peso costante.

Sost. gr. 0,9388; HCl gr. 0,1804.

Calc. per $C_{11}H_{12}O_3 + HCl$: HCl °/₀ 18,9; trovato: HCl °/₀ 19,1.

Il monoidrocloruro A del vanillalchetone si decompone lentamente all'aria, e rapidamente per azione dell'acqua, ridando il chetone inalterato. Si scioglie in cloroformio con colorazione rossastra. In tubo chiuso, dopo 8 mesi, conserva invariato l'aspetto.

Cloridrato del metilvanillalchetone.

Il metilvanillalchetone, giallochiaro, si scioglie in acido solforico con colorazione aranciata più intensa di quella che dà il vanillalchetone.

Trattato con acido cloridrico a secco, alla temperatura ambiente, si colora in rosso granata e raggiunge il peso costante, dopo aver addizionato circa il 3,5 °/₀ d'acido. Raffreddando con miscuglio di ghiaccio e sale in 48 ore l'assorbimento dell'acido sale fino a 6,9. Per $C_{12}H_{14}O_3 + HCl$ si calcola su Cl °/₀ 17,6.

Cloridrato del cinnamalacetone.

Si prepara il chetone secondo il metodo descritto da Diehl e

Henihorn [1] e si libera dalle tracce di dicinnamalacetone, mediante distillazione in corrente di vapore. Così si ottiene di color bianco giallognolo.

Alla temperatura ambiente, sotto l'azione dell'acido cloridrico, si fa rosso nei primi istanti; poi, sviluppando calore, si cambia in una massa semifluida con riflessi gialli, metallici. L'acido cloridrico, assorbito dopo raggiunto il peso costante, corrisponde a una molecola.

Sost. g. 0,6946; HCl g. 0,1484.

Calc. per $C_{12}H_{12}O + HCl$: HCl $^0/_0$ 21,18; trovato: HCl 21,3.

Il prodotto dà in cloroformio una soluzione rosso violacea, che si scolora lentamente, se sbattuta con acqua. Trattato allo stato solido con acqua, si sgretola e forma una polvere giallo-sporco, che si scioglie a caldo in alcool riprecipitando con il raffreddamento; e ha un punto di fusione superiore a quello del chetone inalterato.

Cloridrato del benzalpiperonalacetone.

Il chetone si prepara seguendo le indicazioni di Kostanecki e Maron [2]. Cristallizza dall'etere acetico in cristalli gialli p. f. 115°. Si scioglie in acido solforico con color rosso tendente al viola. Con il tempo la soluzione si decolora e separa un precipitato rossastro.

L'acido cloridrico, a temperatura ambiente, da prima lo colora in rosso chiaro, poi sempre più intensamente fino a conferire ad esso l'aspetto del colcothar. Il prodotto d'addizione contiene circa due molecole d'acido cloridrico.

Sost. g. 0,6158; HCl g. 0,1426.

Calc. per $C_{18}H_{14}O_3 + 2HCl$: HCl $^0/_0$ 26,2; trovato: HCl $^0/_0$: 23,1.

Per azione dell'acqua perde subito l'acido cloridrico.

Cloridrato del benzalcinnamalacetone.

Il benzalcinnamalacetone giallo, si scioglie nell'acido solforico concentrato colorando in rosso cocciniglia. Dopo qualche tempo la soluzione si decolora e si forma un precipitato rossastro Alla

(1) B., *18*, 2321.
(2) B., *31*, 729.

temperatura ambiente il chetone addiziona due molecole d'acido cloridrico.

Sost. g. 0,8491 ; HCl g. 0,2386.

Calc. per $C\ H\ O + 2HCl$: HCl % 28,06; trovato: HCl % : 28,1.

Il prodotto è d'un bel paonazzo; solubilissimo in cloroformio ne la cui soluzione è rosso sangue. Si decompone all'istante per azione dell'acqua, ripristinando il chetone inalterato.

Cloridrati dell'anisalcinnamalacetone.

Il chetone si scioglie in acido solforico concentrato con un color paonazzo intenso. Con il tempo la soluzione si colora alquanto e separa un precipitato rossastro.

Appena investito dall'acido cloridrico, alla temperatura di 18°, diviene rosso arancio; sviluppa alquanto calore e si concreta. Con il tempo, la massa si sgretola e forma una polvere verde con riflessi metallici. Il peso costante si raggiunge lentamente; l'addizione dell'acido raggiunge due molecole:

Sost. g. 1,0200; HCl g. 0,2512.

Calc. per $C_{20}H_{18}O_2 + 2HCl$: HCl % 25,1; trovato: HCl % 24,6.

Il prodotto su descritto si mantiene inalterato in tubo chiuso. Per azione d'una corrente d'aria, o dell'acqua perde l'acido cloridrico. Il chetone, che si ripristina, è invece di giallo, un poco verdastro; ma riacquista il suo colore dopo un paio di cristallizzazioni dall'etere acetico. La soluzione del bicloridrato in cloroformio è rosso arancio con leggera fluorescenza marrone.

L'anisalcinnamalacetone, trattato con HCl gassoso alla temperatura di circa 18°, ne addiziona quasi tre molecole:

Sost. g. 0,6444; HCl g. 0,2356.

Calc. per $C_{20}H_{18}O_2 + 3HCl$: 37,7; trovato % 36,4.

Il nuovo prodotto idralogenato è grigio scuro; tenuto alla temperatura ambiente in presenza d'acido cloridrico non perde la terza molecola di questo. Si decompone con acqua allo stesso modo del bidrocloruro.

Cloridrato del piperonalcinnamalacetone.

Il piperonalcinnamalacetone si scioglie in acido solforico colorando in violetto oscuro. Dopo alcune ore la soluzione si decolora e separa un precipitato nero.

Per azione dell'acido cloridrico alla temperatura ambiente, il piperonalcinnamalacetone diviene in verde con riflessi metallici, dando luogo a poco notevole sviluppo di calore.

Da principio si raggruma, ma assorbendo ulteriormente l'acido diviene di nuovo polverulento. Il prodotto della reazione fonde a 97° con decomposizione, si scioglie in cloroformio, dando una soluzione rosso-fucsina con fluorescenza verde, soluzione che sbattuta con acqua si decolora all'istante.

L'acido cloridrico addizionato ammonta a due molecole.

Sost. g. 1,1394; HCl g. 0,2642.

Calc. per $C_{20}H_{16}O_3 + 2HCl$: HCl % 23,9; trovato: HCl % 23,18.

	Colore del chetone	Numero e specie delle molecole di HCl addizionate a		Colore dell'idrocloruro	Comportamento dell'idrocloruro di fronte all'acqua
		18°	— 18°		
$C_6H_5.CH : CH.CO.CH_3$ benzalacetone	bianco	1 A	1 ½ A	olio rosso bruno	Si decolora dando il chetone
$C_6H_5.CH : CH.CO.C_6H_5$ benzalacetofenone *	bianco	1 B	-	—	Stabile
$CH_3O.C_6H_4.CH : CH.CO.C_6H_5$ anisalacetofenone *	giallo	1 A	2 A	rossi	Si decolora, dando il chetone
$CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3.CH : CH.CO.C_6H_5$ piperonalacetofenone *	giallo	1 A		rosso	Id.
$C_6H_5.CH : CH.CO.C(CH_3)_3$ benzalpinacolina *	bianco	1 B	—	—	Stabile
$CHO_3.C_6H_4.CH : CO.CH_3$ anisalacetone	bianco	1 A	2 A	gialli	Si decolora, dando il chetone

vanillalacetone				formio rossastra	
CH_3O, CH_3O > $C_6H_3.CH : CH.CO.CH_3$ metilvanillalacetone	giallo	1 1/5 A	—	rosso granata	Id.
$C_6H_5.CH : CH.CO.CH : CH.C_6H_5$ dibenzalacetone *	giallo	2 A	2 A	rosso intenso	Id.
$CH_3O.C_6H_4.CH : CH.CO.CH :$ $: CH.C_6H_4OCH_3$ dianisalacetone *	giallo	2 A	—	rosso	Id.
$CH_2<^{O}_{O}>C_6H_3.CH : CH.CO.CH :$ $: CH.C^6H_5$ piperonalbenzalacetone	giallo	2 A	—	rosso	Id.
$C_6H_5.CH : C.CO.C.CH : C_6H_5$ (with CH_3 on each C) dibenzaldietilchetone *	bianco	non dà idrocloruro definito		roseo	—
$C_6H_5.CH : C.CO.C.CH : C_6H_5$ (with $CH^2—CH_2$ joining the two C) dibenzalciclopentanone *	—	—	1 A	—	—

	Colore del chetone	Numero e specie delle molecole di HCl addizionate a		Colore dell'idrocloruro	Comportamento dell'idrocloruro di fronte all'acqua
		18°	— 18°		
$CH_3O.C_6H_4.CH : C.CO.C.CH :$ $CH^2 - CH^2$ $: C_6H_4.OCH_3$ dianisalciclopentanone *	—	2 A	—	violetto scuro	Id.
$C_6H_5.CH : CH.CH : CH.CO.CH_3$ cinnamalacetone	giallo chiaro	1 A	—	resina a riflessi gialli metallici che si scioglie in cloroformio in rosso violaceo	Si decolora, ma non dà il chetone
$C_6H_5.CH : CH.CO.CH :$ $: CH.CH:CH.C_6H_5$ benzalcinnamalacetone	giallo	2 A	—	rosso paonazzo; solubile in cloroformio rosso sangue	Si decolora dando il chetone
$CH_3O.C_6H_4.CH : CH.CO.CH :$ $: CH.CH : CH.C_6H_5$ anisalcinnamalacetone	giallo	2 A	2 A	verdi; soluzione cloroformica rosso arancio	Id.
$CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3.CH : CH.CO.CH :$ $: CH.CH : CH.C_6H_5$ piperonalcinnamalacetone	giallo	2 A	—	verde; soluzione cloroformica rosso fucsina	Id.
$C_6H_5.CH : CH.CH : CH.CO.CH :$ $: CH.CH : CH.C_6H_5$ dicinnamalacetone *	giallo	2 A	—	verde	Id.

I chetoni segnati con * furono studiati nel loro comportamento di fronte all'acido cloridrico da Vorländer e allievi.

Nel quadro precedente abbiamo raccolti i chetoni sui quali fu studiata l'azione dell'acido cloridrico da Vorländer e da noi; essi si possono rappresentare con gli schemi seguenti, in cui R è un resto arilico o alfilico variamente sostituito:

R.CH = CH.CO.R ,
R.CH = CH.CH = CH.CO.R ,
R.CH = CH.CO.CH = CH.R ,
R.CH = CH.CH = CH.CO.CH = CH.R ,
R.CH = CH.CH = CH.CO.CH = CH.CH = CH.R

In linea generale il comportamento di tali chetoni presenta la seguente regolarità: *nelle stesse condizioni, a temperatura ambiente vengono addizionate tante molecole d'acido cloridrico quanti sono i doppi legami in* $\alpha\beta$

Ma si può anche osservare che l'attitudine di questi chetoni ad addizionare acido cloridrico è influenzata dai gruppi sostituenti contenuti nelle molecole di essi. Difatti se, p. es., nel dibenzalacetone, il quale si unisce con facilità e stechiometricamente con l'acido cloridrico, si sostituiscono i due atomi d'idrogeno dei carboni vicini al carbonile con due metili passando per tal modo al dibenzaldietilchetone, l'addizione dell'acido a temperatura ambiente o a 0^0 diviene stentata e non da nulla di definito.

Se, poi, paragoniamo quest'ultimo chetone con il dibenzal e il dianisalciclopentanone, si vedrà nell'un caso, che l'apparire del nucleo fa variare in meglio l'addizione e che questa, nell'altro caso, dopo l'introduzione, cioè, di due metossili, torna facile e con risultati definiti.

Che la presenza del metossile agisca favorevolmente all'addizione dell'idracido risulterebbe anche dal fatto, che l'anisalacetone e l'anisalacetofenone a 0^0 addizionano due molecole di esso e non così il benzalacetone, e il benzalacetofenone; tuttavia, ciò non costituisce regola, perchè, p. es. il metilvanillalchetone non arriva ad assumere una molecola d'acido e,sì, invece il vanillalchetone.

L'influenza dei sostituenti si fa risentire sul colore degli idrocloruri; così, il benzalcinnamalacetone idrocloruro è paonazzo e il piperonal e l'anisalcinnamalacetone idrocloruri sono verdi. Circa la colorazione si può ancora aggiungere che i composti di addizione dei chetoni incolori sono gialli; quelli dei chetoni gialli

a un sol doppio legame, e del tipo di benzalacetone, rossi; quelli dei chetoni a tre o a quattro doppi legami, verdi.

Questi, i particolari del comportamento dei chetoni studiati. Ma come si è detto, in linea generale esso presenta la seguente spiccata regolarità: *nelle stesse condizioni a temperatura ordinaria vengono addizionate tante molecole d'acido cloridrico, quanti sono i doppi legami in* $\alpha\beta$

Tale regolarità esclude l'ipotesi che detti composti di addizioni siano soluzioni solide; non si spiega mediante l'ipotesi dell'addizione all'ossigeno carbonilico, o al carbonile, e ciò anche ammettendo che questo subisca l'influenza dei doppi legami vicini. Si spiega, invece, con l'ipotesi di Vorländer che la carica della molecola ione del chetone si raccolga specialmente nell'ossigeno carbonilico e sfugga per i doppi legami vicini.

Ma noi non possiamo, tuttavia, convenire con Vorländer che i chetoni A e B siano strutturisticamente eguali. I composti B, che si comportano come i prodotti d'addizione degli alogeni, ne hanno la formola e si formano secondo la regola di Thiele [1]. Applicando questa ai chetoni dei tipi suddetti è facile vedere che se l'addizione degli idracidi si fa successivamente, essa non può condurre che a derivati con una molecola d'idracido nei chetoni a un solo, e a derivati con due molecole nei chetoni a più doppi legami.

Per i composti A, l'addizione degli elementi dell'idracido alle parziali valenze del sistema dei doppi legami, p. es., del benzalacetone

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH = CH \frown C.CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\ \ \vdots \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\ \ O \end{array}$$

non condurrebbe all'enolo

$$\begin{array}{l} C_6H_5.\,CH - CH = C.CH_3 \\ \qquad\quad\ | \qquad\qquad\ | \\ \qquad\quad Cl \qquad\quad\ OH \end{array}$$

ma, secondo il nostro modo di vedere, essa impegnerebbe semplicemente le parziali valenze senza che avvenga nessun movimento di doppi legami, così:

(1) Ann., *306*, 86.

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH = CH \frown C.CH_3 \\ \qquad\quad\;\; \| \\ \quad Cl \qquad\quad O \\ \\ \qquad\qquad\;\; H \end{array}$$

I composti A rappresenterebbero perciò la prima fase dell'addizione dell'idracido.

Nei casi di sistemi di più doppi legami, da noi presi a studiare ma i quali, come si sa, si comportano tutti come il seguente

$$R - CH = CH.CO.CH = CH - R$$

cioè come un sistema incrociato di tre doppi legami, oltre le parziali valenze alle estremità delle catene carboniche e all'ossigeno, si hanno, ai due carboni ai lati del carbonile, i resti delle parziali valenze che la valenza parziale del suo atomo di carbonio non ha potuto totalmente neutralizzare (¹):

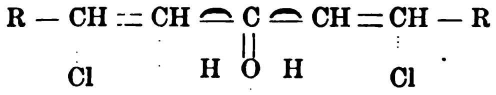
$$\begin{array}{c} R - CH = CH \frown C \frown CH = CH - R \\ \| \\ O \end{array}$$

L'addizione di una sola molecola d'idracido avverrebbe come nel caso del benzalacetone. Quindi, al monoidrobromuro A del dibenzalacetone descritto da Vorländer e Hayakawa (²) spetterebbe la formula:

$$\begin{array}{l} C_6H_6 . CH = CH \frown C \frown CH = CH . C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad\;\; \| \\ \qquad\quad Br \qquad\quad\;\; O \\ \\ \qquad\qquad\qquad\quad\;\; H \end{array}$$

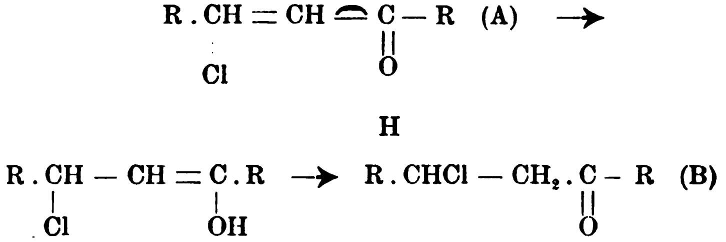
La formazione successiva dei bialogenuri A sarebbe dovuta a tutto il complesso d'affinità libere nella molecola del chetone. I due atomi dell'alogeno troverebbero, cioè, il loro posto presso gli atomi di carbonio estremi del sistema; i due atomi dell'idrogeno sarebbero trattenuti presso all'ossigeno e dalla sua parziale valenza e dai due residui d'affinità degli atomi di carbonio adiacenti al carbonile:

(¹) Thiele, l. c.; 111
(²) B., *36*, 3528.

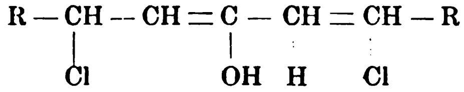


Si vede facilmente che, nel caso dei chetoni con un solo doppio legame in $\alpha\beta$, l'addizione dell'idracido, nel modo con cui noi l'immaginiamo, non può andare oltre una molecola e nel caso dei chetoni con due doppi legami in $\alpha\beta$, non può andare oltre le due molecole.

La trasformazione in prodotti incolori di quelli colorati (i quali però non sono termine di passaggio obbligato [1]) si farebbe attraverso la fase dell'enolo. Così, per un derivato mono A si avrebbe:



Per un derivato 2A nella fase dell'enolo



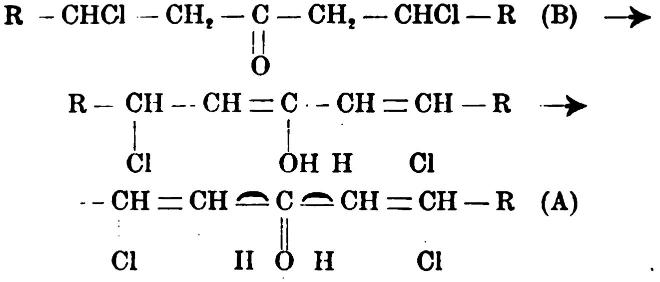
all'atto della sparizione della parziale valenza dell'ossigeno per il formarsi dell'ossidrile con uno degli atomi d'idrogeno, l'altro di essi verrebbe sollecitato verso il carbonio adiacente al carbonile dalla parziale valenza che si ripristina; ne seguirebbe, che anche la molecola dell'idracido, che non prende parte alla formazione dell'enolo, si troverebbe in condizioni adatte per essere addizionata. Perciò, da un prodotto della specie 2A si arriverebbe a uno della specie 2B. Il nostro modo di vedere spiega perchè la trasformazione dei derivati 2A non conduca mai a derivati misti A(B).

A questi ultimi non si giunge neppure facendo agire gli idracidi sui composti mono B; difatti Strauss [2] ha osservato per il

[1] Vorländer, B., *37*, 1644.
[2] B., *37*, 3277.

monoidrocloruro di dibenzalacetone, che tale composto a secco non addiziona ulteriormente acido cloridrico; in soluzione eterea, invece, si trasforma nel biidrocloruro A. L'Autore ha potuto, però, dimostrare che questa fase della reazione è preceduta da una trasformazione del mono B in mono A, o meglio, da una dissociazione del mono B in chetone e idracido.

Questa dissociazione, che si osserva per gli idroalogenuri incolori in speciali solventi, secondo noi sarebbe dovuta a un ritorno ai prodotti *A* labili, per una retrocessione attraverso le stesse reazioni, mediante le quali si avrebbero dai derivati A quelli B; per esempio così:



Inoltre, come si sa, e come risulta anche dalle nostre esperienze, dai chetoni del tipo

$$R-CH=CH-CO-CH=CH-R$$

dopo l'introduzione di due atomi di Br, non si possono avere derivati con una molecola d'idracido (A). In ciò siamo d'accordo con gli sperimentatori nominati più volte, nel ritenere che il fatto dipenda da una diminuita attività del carbonile per la sparizione di uno dei doppi legami adiacenti. L'altro doppio legame si manifesta ancora nelle reazioni con gli alogeni.

Riassumendo, le due serie di composti, che si ottengono per azione degli idracidi sui chetoni non saturi aromatici, delle quali una stabile e incolora e l'altra instabile e colorata, non si possono spiegare, ricercandone la differenza in una posizione diversa degli atomi nella molecola o in un loro orientamento diverso nello spazio. Ma devesi ammettere necessariamente che l'isomeria sia dovuta al rapporto tra i due addendi che costituiscono il composto. Nei derivati incolori, cioè gli idracidi entrano a colmare i doppi legami; nei derivati colorati il rapporto sarebbe quello che che abbiamo cercato di precisare nelle nostre formole. In questo speciale rapporto, che rende facilmente ragione della loro instabilità, sta, forse, anche la causa della colorazione.

Cagliari, Istituto Chimico della R. Università, 10 marzo 1908.

Idrolisi di sali in soluzione. — (Esperienza di lezione).

Nota di B. L. VANZETTI.

(Giunta il 16 aprile 1908).

Una semplice ed elegante dimostrazione del fenomeno di idrolisi nei sali si può effettuare con mezzi assai semplici, ricorrendo al fatto della differente diffusibilità dei prodotti della idrolisi (acido e base) nelle gelatine.

Si riempie, per circa $^3/_4$ della sua altezza, un ordinario tubo da assaggi, con una soluzione di gelatina trasparente, colorata con tintura di tornasole neutra, o meglio con fenolftaleina appena basica; si lascia a sè fino a che si rapprende nel tubo mantenuto in posizione verticale. (La soluzione di gelatina si prepara disciogliendo a b. m. 5 a 10 gr. di colla di gelatina incolora in 100 d'acqua distillata; il congelamento avviene in poco tempo per semplice esposizione alla temperatura esterna durante l'inverno, e durante la stagione calda si favorisce facendo scorrere per alcuni minuti dell'acqua fredda sulla superficie esterna del tubo. Anche le concentrazioni della soluzione varieranno con la temperatura; si faranno più concentrate d'estate). Si ottiene così un cilindro di gelatina colorato, la cui superficie libera è liscia e piana, o leggermente concava. Vi si versa sopra una soluzione di cloruro ferrico (1 : 10) e si lascia in osservazione. La diffusione incomincia subito e si può seguire in tutte le sue fasi. A poco a poco si osserva nel tubo di gelatina il procedere di due strati distinti: quello che precede è costituito dall'acido, che si rivela per il cambiamento di colore che esso provoca nell'indicatore, e quello che segue è più opaco ed è costituito da idrato ferrico Se la gelatina era colorata con fenolftaleina, si ha così uno strato incoloro, avanzato, che indica l'invasione dell'acido ed uno strato bruno opaco, più prossimo alla soluzione del sale, formato da idrossido ferrico imbevuto di cloruro. Man mano che i due strati ingrossano, il fenomeno si rende più evidente e, se fatto di confronto con altri sali a ione colorato, può anche dare un'idea approssimativa della profondità della idrolisi.

Si possono preparare all'uopo alcuni tubi con la stessa soluzione di gelatina colorata e disporre in essi soluzioni di sali differenti, aventi un ione colorato: per es.: cloruro ferrico, solfato ramico, cloruro di nichelio, di cobalto ecc. — È preferibile scegliere delle soluzioni non troppo diluite ed aventi, press'a poco, la stessa concentrazione molare. — Si osserverà allora come anche per

il sale di rame la separazione dei due strati, si presenta assai chiara ed evidente, mentre per i sali di Ni o di Co è quasi nulla.

Perchè la esperienza sia ancora più convincente è raccomandabile che le soluzioni si preparino al momento, sottoponendo eventualmente i sali ad un trattamento che non lasci dubbio sulla assenza di acidi in eccesso, adoperando cloruro ferrico sublimato, solfato ramico reso anidro per arroventamento, ecc.

Se la esperienza s'incomincia in principio di lezione si può già verso la fine, dopo un'ora, constatare la formazione dei due strati; la gelatina si conserva però bene per alcuni giorni e permette così di mostrare nella lezione successiva il progredire del fenomeno.

Labor. di chim. organ. R. Scuola sup. di Agricoltura, Milano 15 aprile 1908.

Nuova sintesi dell'acido citrico.

Nota preliminare di E. FERRARIO.

(Giunta l'8 giugno 1908).

Le differenti sintesi escogitate per ottenere l'acido citrico, a dire il vero, non sono molto numerose.

La prima sintesi è dovuta a Grimaux ed Adam [1]: questi chimici partirono dalla dicloridrina simmetrica della glicerina. Kekulé [2] ottenne sinteticamente l'acido citrico trattando l'etere acetico del malato d'etile col sodio e col bromo acetato d'etile in soluzione alcoolica ottenendo l'etere acetico del citrato trietilico.

Dunschmann [3] partì dall'acido aceton-dicarbonico, il che non sarebbe che una fase del processo di Grimaux ed Adam.

Haller e Held [4] prepararono l'acido aceton-dicarbonico (ottenuto fino a quel tempo dall'acido citrico) facendo reagire il cianuro di potassio sul γ-cloroacetilacetato d'etile $CH_2Cl-COCH_2-CO_2C_2H_5$ di sorte che la sintesi è totale.

Andreoni [5] aveva provato a riprodurre l'acido citrico col bromoacetato d'etile e coll'etere trietilico sodato dell'acido malico. Ma non potè isolare che un acido incristallizzabile ed i cui sali di piombo e di bario sono siropposi.

William Trevor-Laurence [6] ottenne il citrato trietilico condensando il bromoacetato d'etile e l'ossalacetato d'etile per mezzo dello zinco.

(1) B. S. ch. *36*, 21 (1881).
(2) B. *13*, 1680.
(3) A. *261*, 162 (1891).
(4) A. Ch. Ph. *23*, 175 (VI) (1891).
(5) B. *13*, 1394; B. S. Ch. (2) *35*, 683
(6) Jour. of the Ch. S. *71*, 457.

Ora secondo Claisen e Hori [1] l'acido citrico potrebbe formarsi per l'unione di due molecole di acido acetico con una di acido ossalico secondo la reazione:

$$\begin{array}{l} \\ HOOC-C= \\ \quad HO\diagup \end{array}\left|\begin{array}{l} H\;-CH_2-COOH \\ O\;+ \\ H\;-CH_2-COOH \end{array}\right. = H_2O + \begin{array}{l} CH_2COOH \\ | \\ C<^{OH}_{COOH} \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$$

Partendo da questi concetti, pensai che si poteva facilmente ottenere l'acido citrico od il suo etere trietilico condensando il bromoacetato d'etile coll'etere dietilico dell'acido ossalico in presenza di magnesio secondo lo schema:

$$\begin{array}{l} CO_2C_2H_5 \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{array} + 2BrCH_2COOC_2H_5 + 2Mg = \begin{array}{l} CH_2-COOC_2H_5 \\ | \\ C<^{CH_2COOC_2H_5}_{OMgBr} \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} BrMg\diagdown \\ \qquad\quad O \\ C_2H_5\diagup \end{array}$$

Ed ecco il risultato fino ad ora ottenuto:

Se si fa reagire in soluzione eterea (o benzenica) due molecole di bromoacetato d'etile con una molecola di etere dietilico dell'acido ossalico in presenza di due atomi di magnesio, si ottiene dopo un po' di tempo in seno alla soluzione un olio giallo pesante pochissimo solubile in etere e formato dalla combinazione organomagnesiaca. Si scalda durante tre ore, poi si versa la soluzione eterea e si lava il residuo ripetutamente con etere secco. Quindi si decompone con acqua acidulata con acido solforico e si estrae con etere. La soluzione eterea seccata e distillata, lascia come residuo un olio pesante che distilla a 215° sotto 35 mm. di pressione.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati:

Sost. gr. 0,1453: $CO_2 = 0,2834$ gr.; $H_2O = 0,0793$ gr.

Calc. per $C_{12}H_{20}O_7$ C % 52,17; H % 7,30; trov. C % 53,19; H % 6,10.

Per quanto il risultato non sia alquanto concordante colla teoria, tuttavia l'autore crede di essere bene in presenza dell'etere trietilico dell'acido citrico.

Ad ogni modo si riserba il diritto di continuare lo studio di questa interessante reazione.

[1] B. *24*, 120.

Dal Lab. di chimica organica dell'Università di Ginevra, Prof. Pictet-Dir

Direttore responsabile
Prof. **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Italia, via Ripetta, 39

Azione dell'acido cloridrico sulla santonina e derivati. Meccanismo di formazione della desmotroposantonina.

Nota di L. FRANCESCONI e G. CUSMANO.

(Giunta l'11 aprile 1908).

Le esperienze che formano l'oggetto della presente Nota furono determinate da due pubblicazioni di E. Wedekind, l'una nella *Chemiker Zeitung, 1902, N. 13,* e l'altra più recente, in collaborazione con O. Schmidt negli *Archiv der Pharmazie, 244, B. 8, Hef, 623* nelle quali si asserisce d'aver trasformato l'acido santonico in desmotroposantonina, mediante l'azione dell'acido cloridrico.

Non ostante che alla prima pubblicazione si rispondesse da uno di noi ([1]), facendo osservare che tale trasformazione non avviene e che, probabilmente, la desmotroposantonina derivava da santonina di cui poteva essere impuro l'acido santonico, gli Autori nella seconda *Zur Kenntnis des Santonins*, sostengono ancora il fatto e descrivono dettagliatamente due esperienze che lo comprovano così:

« 10 g. reine Santonsäure (vom Schmelzpunkt 162-163°) wurden in 300 ccm. konzentrierter Salzsäure gelöst und auf dem Wasserbade wärend drei Stunden auf etwa 60° erwärmt; der gebildete Niederschlag wurde mit Salzsäure gewaschen und nach dem Trocknen aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten 2,8 gr. reines Desmotroposantonin vom Schmelzpunkt 259-260°.

0,1942 g. Substanz lieferten 0,4980 g. CO_2 und 0,1313 g. H_2O.

Berechnet fur $C_{15}H_{18}O_3$: C 73,25 ; H 7,32 ;

Gefunden : C 73,05 ; H 7,32.

Das Desmotroposantonin wurde ausserdem durch Ueberführung in das von E. Wedekind und O. Schmidt beschriebene Benzolazodesmotroposantonin (Schmelzpunkt 260°) identifiziert. In einem anderen Versuche wurden 30 gr. Santonsäure in 300 ccm. konzentrierter Salzsäure gelöst und bei Zimmertemperatur im Dunkeln während zwei Monaten sich selbst überlassen. Es hatten sich in dieser Zeit 5,3 gr. reines Desmotroposantonin gebildet, welches bei 260° schmolz. »

([1]) Gazz. chim. ital. *33*, II, 9.

L'autorità degli sperimentatori e l'importanza che noi si attribuisce alla non trasformabilità dell'acido santonico in santonina (di cui la desmotropo sarebbe il prodotto di ulteriore modificazione), come uno dei fatti che sostengono la formola ciclometilenica dell'acido santonico, ci costrinsero a ripetere le esperienze riferite e, avendole riscontrate non corrispondenti ai fatti asseriti, a ricercare le cause che avevano tratto in errore i suddetti AA.

Le nostre esperienze furono eseguite comparativamente sulla santonina (Kahlbaum) e sull'acido santonico purissimo [1].

1ª) Le condizioni dell'esperienza sono quelle date dall'Andreocci [2] per la trasformazione rapida di piccole quantità di santonina in desmotroposantonina:

Si sciolsero g. 2 di santonina in cc. 13 di acido cloridrico d_{14} 1,20 e altrettanto si fece per l'acido santonico: le due soluzioni, chiuse in boccette con tappo a smeriglio, furono immerse in un ampio b. m. portato a 60°. Dopo due ore (durante le quali la temperatura erasi conservata costante), la soluzione della santonina, da giallagnola era divenuta rossa e conteneva sospesa una sostanza bianca cristallina; la soluzione dell'acido santonico era rimasta incolora e limpida. Dopo una settimana, nessuna variazione in quest'ultima soluzione; quella della santonina conteneva maggior quantità di precipitato cristallino, mescolato con un poco di materia oleosa, e che purificato, come pure descrive l'Andreocci, dette 1 g. di desmotroposantonina. Per la santonina, quindi, la reazione era avvenuta con tutti i particolari riferiti da quest'Autore.

La soluzione dell'acido santonico, invece, liberata a pressione ridotta da gran parte dell'acido cloridrico, dette un precipitato di bellissimi cristalli, incolori, lucenti, solubili in carbonato sodico, di forma e punto di fusione identici a quelli dell'acido santonico adoperato. Le acque madri portate a secco a b. m. lasciarono un residuo cristallino un po' colorato in giallognolo; ma anche da questo, cristallizzato dall'acqua alcoolica (previo trattamento con carbone animale) si ebbe un prodotto con tutti i caratteri della frazione precedente. In definitiva, dal saggio descritto si riottenne *quantitativamente* l'acido santonico.

(1) I risultati delle prime esperienze furono accennati nei rendiconti della Società chimica di Roma, marzo 1907.

(2) Gazz. chim. ital. *25*, I, 465 (1884).

2ª) Ripetemmo una delle esperienze riferite dal Wedekind (per quanto in essa non sia variato sostanzialmente il processo dell'Andreocci); ma poichè egli nella sua Nota non indica la densità dell'acido cloridrico impiegato, eseguimmo due saggi, l'uno con acido cloridrico d_{14} 1,20, l'altro con acido d_{14} 1,15. In ambo i casi si sciolsero g. 3,3 di acido santonico in cc. 100 dell'acido e le due soluzioni furono riscaldate per tre ore in b. m. a 60°. Dopo il riscaldamento non si osservò (come l'autore asserisce) alcun precipitato e neppure dopo tre giorni di riposo. Allora, procedendo nel modo sopradetto, si condussero a termine le due prove, riottenemmo *tutto* (g. 3,3) l'acido santonico, mentre, secondo i numeri forniti dal Wedekind, avremmo dovuto ricavare da ciascuna di esse g. 0,7 di desmotroposantonina.

Per maggior sicurezza fu ripetuta ancora l'esperienza, con le quantità indicate dall'A, cioè g. 10 d'acido santonico e cc. 300 d'acido cloridrico, ma anche questa volta si riottenne tutto l'acido santonico inalterato.

Le nostre esperienze escludono perciò la reversibilità del processo di trasformazione della santonina in acido santonico. La causa della discordanza tra i risultati di Wedekind e Schmidt e i nostri, va ricercata nella purezza dell'acido santonico.

Il nostro erasi preparato, mediante il processo di Cannizzaro e Sestini riportato da uno di noi [1], cioè, facendo bollire per 48 ore g. 100 di santonina con g. 180 di barite e cc. 2000 d'acqua, trattando quindi a caldo con CO_2, per precipitare la santonina inalterata poi, dopo filtrazione, con acido solforico diluito e, infine, cristallizzando dall'etere il precipitato prodotto. Wedekind e Schmidt non dicono come hanno ottenuto il loro acido santonico; ma probabilmente hanno seguito il metodo di preparazione che in altra nota [2] si descrive brevemente così: « Die . . . Santonsäure wurde am besten durch 12-stündiges kochen von 100 gr. Santonin mit 130 g. Baryt in concentrirter wässeriger Lösung gewonnen.

Nachdem die Säure mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt ist, wird mit Aether aufgenommen und aus Alkohl-Aether umkrystallisirt. » Si impiega, cioè rispetto all'altro metodo, meno barite e si fa durare il riscaldamento per minor tempo; inoltre si tra-

(1) Gazz. chim. ital. *29*, II, 181.
(2) Wedekind, B., *31*, 1681 (1898).

scura di separare la santonina eventualmente inalterata, prima del trattamento con acido solforico.

A priori si poteva concludere che con questo metodo si doveva ottenere acido santonico molto impuro; noi, tuttavia, abbiamo voluto assicurarcene e, poichè, in esso metodo non s'indica la quantità d'acqua impiegata, noi abbiamo eseguite tre preparazioni adoperando sempre g. 10 di santonina, 13 di barite e una quantità d'acqua variabile da cc. 150 (1°), a cc. 100 (2°) e a cc. 50 (3°).

1. Si fece sciogliere a caldo la barite, indi si aggiunse la santonina, si formò una massa spugnosa.

Questa andò sciogliendosi lentamente: dopo 12 ore il liquido giallognolo ottenuto si acidificò a freddo con acido solforico diluito e il precipitato, raccolto e seccato, si estrasse più volte con etere.

2. Si mescolarono a freddo santonina, barite e acqua, per evitare l'attaccarsi della sostanza alle pareti del pallone, il che avviene se, invece, si aggiunge la santonina alla soluzione concentrata bollente della barite. Dopo 12 ore di riscaldamento si ebbe la soluzione completa; allora si trattò, a freddo, con acido diluito e si estrasse con etere.

3. Adoperando cc. 50 d'acqua per le quantità dette di santonina e barite non si ottenne la soluzione totale dopo 12 ore di riscaldamento. Anche questa volta si trattò con acido solforico diluito e si estrasse con etere.

Dagli estratti eterei cristallizzarono per successive concentrazioni miscugli in quantità variabili di acido santonico e santonina. I cristalli delle due sostanze, diversi per forma, poterono venire separati meccanicamente e il compito riuscì molto agevole *dopo l'esposizione al sole dei preparati, ciò che provocò l'ingiallimento della santonina* [1]. La purificazione del prodotto mediante cristallizzazioni da miscugli di alcool ed etere, non dà buoni risultati, poichè se da principio si separa quasi esclusivamente santonina, questa accompagna sempre l'acido santonico nelle frazioni successive.

Gli Autori escludono la possibilità che il loro acido potesse contenere santonina, perchè esso fondeva a 162°-165° e non dava nessuna colorazione rossa con potassa alcoolica. Ma tali criteri non bastano per decidere dell'assenza della santonina dai preparati d'acido

(1) Sarebbe inutile dire che l'acido santonico, così purificato, non dette traccia di desmotroposantina, per azione dell'acido cloridrico.

santonico. Difatti i diversi miscugli di queste sostanze, da noi ricavati dalle preparazioni descritte, presentavano, alcuni, il punto di fusione assai vicino a quello dato dagli Autori; di più non si coloravano affatto in rosso violetto, come la santonina, ma debolmente in giallo o in giallo arancio. Miscugli artificiali di $^{2}/_{3}$ d'acido santonico e $^{1}/_{3}$ di santonina, in soluzione alcoolica, si colorano appena in rosa; l'acido santoninico puro non si colora affatto.

Queste operazioni giustificano l'errore d'avere ritenuto per acido santonico puro dei miscugli di questo con acido santoninico o con santonina e spiegano come gli AA. abbiamo potuto ottenere la desmotroposantonina dall'acido santonico.

Cadono quindi, evidentemente, le conclusioni che il Wedekind crede di trarre da questo fatto, circa la formola di costituzione dell'acido santonico.

Dimostrato che l'acido santonico non subisce nessuna trasformazione, mediante le soluzioni acquose d'acido cloridrico, si volle anche vedere il suo comportamento e quello della santonina e desmotroposantonina di fronte all'acido cloridrico gassoso, nelle stesse condizioni in cui da Vorländer e da noi si sperimentarono i chetoni non saturi aromatici.

Il metodo sperimentale fu il seguente. In un tubo ad U di capacità nota e a chiusura ermetica si pesava circa un grammo di sostanza ben secca e polverizzata, indi vi si faceva passare una corrente d'acido cloridrico previamente essiccato su acido fosforico e anidride fosforica. Raggiunto il peso costante, si determinava la quantità d'acido cloridrico addizionatosi alla sostanza suddetta, detraendo dall'aumento subìto dal tubo, l'aumento di peso determinato dall'acido cloridrico gassoso entrato a sostituire l'aria. Le esperienze furono condotte alla temperatura ambiente, a quella del ghiaccio e a quella del miscuglio di ghiaccio e sale.

Diciamo subito che l'acido santonico e la desmotroposantonina non addizionano affatto l'acido cloridrico e non si alterano menomamente al suo contatto.

La santonina, invece, addiziona acido cloridrico sia alla temperatura ambiente come a bassa temperatura; nel primo caso rimane polverulenta e si colora in giallo chiaro, nel secondo fonde formando una massa pellucida gialla o giallo arancio, la quale, riportata alla temperatura ambiente, sviluppa parte dell'acido cloridrico che contiene, solidifica e diviene rossastra.

I risultati dell'esperienze sulla santonina sono raccolti nel quadro seguente:

Santonina gr.	Temperatura	Durata del passaggio dell'HCl- ore	Acido cloridrico addizionato gr.	Acido cloridrico addizionato %	COMPORTAMENTO DEL PRODOTTO D'ADDIZIONE
1,2008	18^0-20^0	2	0,2100	17,4	Una parte. trattata con acqua, dopo 12 ore, dà molta santonina e poca desmotroposantonina. Un'altra parte, ripresa con acqua, dopo 4 giorni dà tutta desmotroposantonina.
1,0526	ghiaccio	3	0,2390	22,7	Lasciato a sè 24 ore nel tubo aperto, alla temperatura ambiente, perde acido cloridrico, conservandone una molecola (14,2 %) Allora, trattato con acqua, dà desmotroposantonina.
1,5856	ghiaccio e sale	3	0,4594	28,9	Trattato *immediatamente* con idrato sodico diluitissimo ridà soltanto santonina.
0,9866	ghiaccio e sale	4	0,2736	27,7	Facendo sviluppare l'acido cloridrico con il calore della mano, ne rimane soltanto il 12,7 %. Dopo 2 giorni sottoposto questo cloridrato residuo all'azione dell'acido cloridrico, nel miscuglio frigorifero, non ne assorbe; trattato con acqua dà desmotroposantonina.
1,2540	ghiaccio e sale	4 ½	0,3200	25,5	Si fa sviluppare acido cloridrico alla temperatura ambiente: e decomposto dopo 5 ore con acqua dà in gran parte santonina, mista a poca desmotroposantonina.
1,3042	ghiaccio e sale	4 ½	0,3214	24,6	Per scacciare totalmente l'acido cloridrico con una corrente di anidride carbonica perfettamente secca, alla temperatura dell'ambiente, si richiedono parecchie decine d'ore. Come residuo si ottiene desmotroposantonina.

Calcolato per $C_{15}H_{18}O_3 + HCl$: HCl % 14,8 — Calcolato per $C_{15}H_{18}O_3 + 2HCl$; HCl % 29,6.

Riassumendo:

1° L'acido santonico e la desmotroposantonina non si addizionano nè si trasformano con acido cloridrico.

2° La santonina (con una rapida corrente d'HCl alla temperatura del miscuglio frigorifero) addiziona *due* molecole di acido cloridrico, una delle quali si elimina rapidamente alla temperatura ordinaria in ambiente d'acido cloridrico; l'altra, invece, molto più lentamente e in ambiente di gas estraneo.

Per l'assorbimento di queste due molecole d'acido cloridrico non si modifica la costituzione chimica della santonina, poichè entrambi i cloridrati con acqua o con soda ridanno quella sostanza; perciò tali prodotti, per quanto riguarda la loro costituzione, stanno con la santonina nello stesso rapporto in cui, i prodotti d'addizione della serie A (colorati) dei chetoni non saturi con gli idracidi, stanno con i chetoni stessi.

3° Il mono e il dicloridrato A suddetti si trasformano lentamente a bassa temperatura, più rapidamente a temperatura ordinaria, in un monocloridrato A', che per azione dell'acqua o per eliminazione spontanea dell'acido cloridrico dà origine alla desmotroposantonina, ed il quale non riassorbe più acido cloridrico.

Ora, dato il fatto che i cloridrati 2A e A si trasformano anche a bassa temperatura nell'A' e che questa reazione non è reversibile, si spiega:

1° come la santonina non raggiunga esattamente il limite massimo d'addizione corrispondente a 2 mol. di acido cloridrico;

2° come la proporzione d'acido assorbito diminuisca con la maggior durata dell'azione dell'acido;

3° il fatto che a 0° e a temperatura ordinaria l'aumento di peso si fermi a numeri intermedi fra 29 % (2HCl) e 14 (1HCl), (a 0°, 22,7 %; a 18°, 17.4 %), quando, cioè, la velocità di formazione dei cloridrati 2A e A è eguale a quella della loro trasformazione in A'.

Se una tale trasformazione non avvenisse, evidentemente la santonina farebbe anche a 0° e a temperatura ordinaria quel che fa a bassa temperatura, cioè aumenterebbe di peso sino ad assumere 2 mol. d'acido cloridrico.

Le trasformazioni suddette si possono indicare brevemente così:

Monocloroidrato A → Monocloroidrato A' →

Santonina ⇄ Monocloroidrato A; Santonina ⇄ Dicloroidrato 2 A; Monocloroidrato A ⇅ Dicloroidrato 2 A; Dicloroidrato 2 A → Monocloroidrato A'

→ Desmotroposantonina.

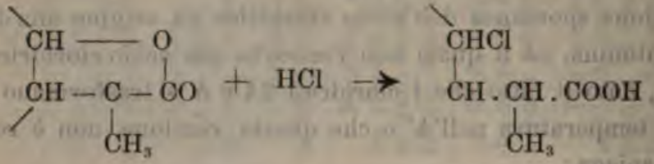
La formula di costituzione della santonina è ancora incerta. Molti fatti parlano a favore di quella di Angeli e Marino ([1]) altri non ci s'accordano ([2]) e tra questi a noi sembra di poter aggiungere anche l'attitudine a sommare 2HCl, caratteristica dei chetoni a due doppi legami in α β ([3]).

Crediamo ancora, di potere interpretare l'esistenza dei prodotti

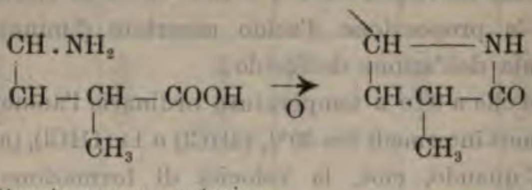
([1]) R. A. Lincei, 1907, XVI, 1° sem., pag. 159; Ricerche sopra l'acido santoninico; tip. Galileiana, Firenze 1907.

([2]) L. Francesconi e G. Cusmano, R. A. Lincei, XVII, 1° sem., pag. 207.

([3]) L'addizione dell'acido cloridrico è evidentemente dovuta al CO e ai doppi legami, poichè, nel dubbio che l'acido stesso agisse nel gruppo lattonico aprendolo



abbiamo fatto agire nei cloridrati NH_3 gassosa e NH_3 in soluzione eterea per avere, nel caso, l'uno o l'altro dei composti

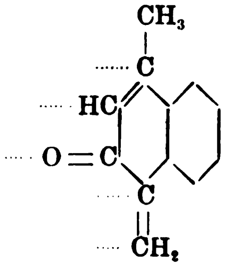


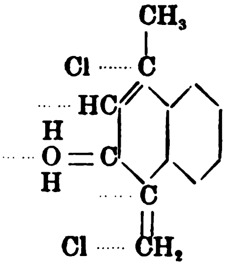
invece si è ottenuto sempre santonina.

Non si è ancora fatto uno studio sistematico dell'azione dell'acido cloridrico gassoso a secco sui vari tipi di chetoni aliciclici saturi e non saturi, con i quali la santonina specialmente è comparabile. (Noi ci proponiamo di farlo e intanto possiamo dire che l'acido cloridrico si somma con la canfora e dà una soluzione limpida incolora, mobile, dalla quale ricristallizza inalterata come fa con l'anidride solforosa). E' noto soltanto il comportamento dei chetoni a catene aperte e poichè essi in linea generale sommano tante mol. di HCl quanti i doppi legami in α β (salvo qualche eccezione in cui interviene l'azione di sostituenti diversi) a noi sembra che per la santonina tal fatto parli a favore di una formula con due doppi legami α β rispetto al carbonile.

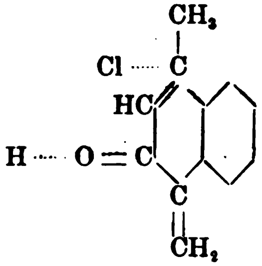
d'addizione della santonina con acido cloridrico, la trasformazione nel monocloridrato A' e di questo in desmotroposantonina con la formula a due doppi legami da noi proposta ([1]) e applicando la teoria del Thiele nel modo da noi recentemente svolto in una precedente memoria dal titolo: Sugli idroalogenuri colorati dei chetoni non saturi ecc.

La formula della santonina con le sue parziali valenze e quella del dicloridrato A, sarebbero le seguenti:

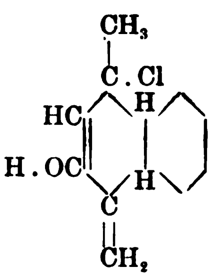




Dal dicloridrato prenderebbe facilmente origine il monocloridrato A



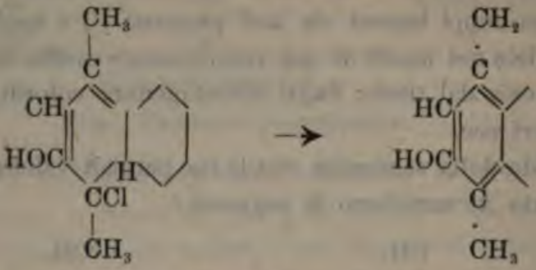
il quale a sua volta si trasformerebbe nell'enolo:



Questo, eliminando HCl dal nucleo e riassorbendolo nel doppio legame esterno ad esso in modo che il cloro si attacchi al car-

([1]) R. A. L., XVI, V, 1°, p. 207.

bonio meno idrogenato, darebbe luogo alla formazione del monocloridrato A'



da cui facilmente deriverebbe la desmotroposantonina.

Cagliari, 10 marzo 1908, Istituto Chimico della R. Università.

Sull' impiego di un catalizzatore nel metodo di analisi elementare secondo Carrasco-Plancher [1].

Nota di O. CARRASCO e E. BELLONI.

(Giunta il 23 aprile 1908).

I Signori Pierre Breteau ed Henri Leroux della Scuola Superiore di Farmacia di Parigi, nella interessante esposizione che fanno del loro metodo per la determinazione rapida del carbonio e dell'idrogeno nelle sostanze organiche [2], nel Journal de Pharmacie et de Chimie, muovono una giusta osservazione al metodo di combustione Carrasco-Plancher [3] perciò che riguarda l'impiego dell'ossido di rame polveroso.

Gli egregi autori francesi osservano infatti, dopo un lungo uso ed esperienze fatte col suddetto apparecchio [4], che nella combu-

(1) Lavoro eseguito nei Laboratorii di Chimica degli Stabilimenti Carlo Erba, Milano e Dergano.

(2) Comptes Rendus, vol. 145 (1907), pag. 524; Journ. de Pharm. et Chimie, vol. XXVI (1907), pag. 385.

(3) Rend. R. Acc. Lincei, vol. 14 (1906), II, pag. 608-613; Chem. Centralbl. (1906), I, pag. 699-700; Zeits. für ang. Chemie (1906), pag. 8500; Atti del VI Congresso Int. di Chim. Appl in Roma, vol. III. pag. 92; Gazz. chim. ital., vol. XXXVI, pag. 492.

(4) Journ. de Pharmacie et Chimie, vol. XXVI, pag. 266 e seg.

stione delle sostanze organiche può alle volte rimanere del carbonio che brucia difficilmente, sia perchè l'ossigeno non può arrivare ad esso che con difficoltà ed in quantità insufficiente, sia perchè l'ossido ed il rame ridotto coi quali il carbone è mescolato, sono pochissimo permeabili al gas comburente.

Sebbene questo inconveniente fosse stato già notato (vedi Gazz. chim. ital., vol. XXXVI, 1906, II, pag. 499 ultime righe) ed evitato consigliando l'uso del cromato di piombo polverulento, pure abbiamo creduto utile interessarci dell'argomento, dal punto di vista di evitare l'uso dell'ossido di rame e del cromato di piombo, poichè se il primo presenta gli inconvenienti notati dagli autori francesi, il secondo ha lo svantaggio, non piccolo, di intaccare fortemente il vetro infusibile di Boemia, sì che è necessario cambiare la canna da combustione ad ogni analisi.

Risultati addirittura sorprendenti abbiamo avuto, adoperando invece una sabbia fatta con porcellana non verniciata — *biscuit* — esente da polvere e fortemente platinata.

Il *biscuit platinato* presenta il vantaggio di una grande permeabilità ai gas comburenti, non si ammassa, nè aderisce alla canna a combustione anche se si riscalda fortemente, facilita straordinariamente l'ossidazione dei residui carboniosi, e non avendo azione sul vetro, evita la principale causa di rottura delle canne di combustione.

Noi abbiamo riscontrato nel *biscuit platinato* un'azione catalitica superiore forse ai preparati congeneri e se l'amianto platinato, per la sua struttura, non poteva servire ai nostri scopi, non abbiamo creduto opportuno, uniformandoci al metodo di M. Denstedt [1], usare sabbia di quarzo platinato, pel fatto che avevamo riscontrato nel *biscuit* stesso proprietà che, dato il nostro scopo, apparivano migliori di quelle del quarzo. Infatti il *biscuit*, per la sua struttura granulosa, può essere platinato con facilità, ed inoltre, scaldato alla stessa temperatura del quarzo, emana una luce molto più viva, trasmette più facilmente il calore; ha insomma sul quarzo anche il vantaggio di possedere una piccola azione catalitica propria.

Per preparare il *biscuit platinato* [2], noi abbiamo usato vec-

[1] Ber. Chem. Ges. 1905, pag. 3730; ibid. 1907, pag. 3677.

[2] Questo prodotto è in vendita presso la ditta C. Erba, Milano.

chi crogioli di porcellana di Francia, li abbiamo frantumati in mortaio di bronzo, ne abbiamo vagliata la polvere attraverso due stacci rispettivamente di 80 e 400 maglie per cm² e ci siamo serviti della porzione che rimaneva sul secondo.

Questa, sotto forma di sabbia, venne levigata con molta acqua, scaldata con acqua regia, lavata successivamente ed infine calcinata in capsula di platino.

Per platinare il *biscuit* operammo nel modo seguente: gr. 50 di *biscuit*, preparato nel modo sopradescritto, furono messi in capsula di porcellana con gr. 1 di cloruro platinico previamente sciolto in 20 cc. circa di acqua acidulata con acido cloridrico; la mescolanza tenuta sempre agitata si portò a secco a bagnomaria. Alla massa ancora calda fu aggiunto, in eccesso, cloruro ammonico in soluzione concentrata, e lasciata in riposo per sei ore circa; si decantò quindi l'eccesso di liquido, si portò a secco a bagnomaria, ed infine, trasportata in capsula di platino fu calcinata fortemente alla soffieria. Si ripete l'operazione con un altro grammo di cloruro di platino.

Il *biscuit* così platinato, presenta allora una colorazione grigio acciaio. La sua attività si può riconoscere subito, indirizzando sulla massa ancora calda un getto di gas uscente da una lampada Bunsen: il *biscuit* diventa subito incandescente nei punti dove è colpito dal gas illuminante.

A fine di meglio constatare l'attività di questo catalizzatore, ancora prima di sostituirlo all'ossido di rame od al cromato di piombo nell'apparecchio da combustione Carrasco-Plancher, abbiamo eseguito alcune esperienze che qui riportiamo.

Il *biscuit platinato* venne mescolato con alcune sostanze organiche, ed il miscuglio venne sottoposto a calcinazione all'aria, in crogiuolo di porcellana, con fiamma Bunsen.

I risultati ottenuti furono i seguenti:

Saccarosio.

Peso del crogiuolo vuoto	gr.	7,9541
Peso del saccarosio	»	0,4937
Peso del biscuit platinato	»	3,5423
Peso totale	gr.	11,9901
Peso dopo calcinazione	»	11,4966
Peso del saccarosio	gr.	0,4935

Acido tartarico.

Peso del crogiuolo vuoto	gr.	13,7800
Peso dell'acido tartarico	»	0,5263
Peso del biscuit platinato	»	2,7827
Peso totale	gr.	17,0890
Peso dopo calcinazione	»	16,5625
Peso dell'acido tartarico	gr.	0,5265

Nero fumo.

Peso del crogiuolo vuoto	gr.	8,2437
Peso del nero fumo	»	0,7261
Peso del biscuit platinato	»	2,2782
Peso totale	gr.	11 2480
Peso dopo calcinazione	»	10,5222
Peso del nero fumo	gr.	0,7258

Carta da filtro.

Peso del crogiuolo vuoto	gr.	7,5498
Peso del filtro Berzelius([1]) diam. cm. 12.5	»	0,9556
Peso del biscuit platinato	»	2,9931
Peso totale	gr.	11,4965
Peso dopo calcinazione	»	10,5403
Peso del residuo	gr.	0,9562
Peso delle ceneri del filtro, val. dichiar.	»	0,0003
Peso del filtro	gr.	0,9559

Non abbiamo creduto conveniente continuare le prove in questo senso, poichè i risultati ci apparivano più che convincenti; le differenze essendo tanto piccole da rimanere nei limiti di errore delle pesate e della operazione stessa.

Riteniamo ora utile riportare alcuni risultati di analisi eseguite col metodo Carrasco-Plancher, usando *biscuit* platinato.

([1]) Il filtro venne prima tagliato in piccoli pezzi e poi rimescolato al *biscuit*.

Questa sostituzione non apporta nessuna variante alle norme per le analisi, ed i vantaggi che se ne ricavano li abbiamo già accennati in principio; ora aggiungeremo soltanto che l'uso di questo catalizzatore è generale, qualunque sia la natura della sostanza, garantisce l'ossidazione di ogni residuo di carbone, permette di seguire con l'occhio la distruzione stessa della sostanza organica che si analizza.

Aggiungeremo per concludere, che nell'apparecchio Carrasco-Plancher, abbiamo introdotto un'altra variante. Approfittando del fatto che anche il tubo interno dell'apparecchio di combustione è di *biscuit*, abbiamo potuto disporre il catalizzatore anche lungo tutto il tragitto dei gas, platinando fortemente anche il tubo stesso.

Acido benzoico.

	C %	H %
Calcolato per $C_7H_6O_2$	68.85	4,91
Trovato per gr. 0,1337 di sostanza	69,18	4,83
Trovato per gr. 0,1620 di sostanza	68,68	4,98
Valore medio	68,93	4,90

Acido salicilico.

	C %	H %
Calcolato per $C_7H_6O_3$	60,87	4,35
Trovato per gr. 0,1148 di sostanza	60,86	4,50
Trovato per gr. 0,1670 di sostanza	60,85	4,37
Trovato per gr. 0,1628 di sostanza	60,93	4,38
Trovato per gr. 0,1497 di sostanza	60,88	4,35
Valore medio	60,88	4,40

Saccarosio.

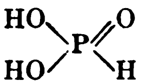
	C %	H %
Calcolato per $C_{12}H_{22}O_{11}$	42,12	6,43
Trovato per gr. 0.2413 di sostanza	41,93	6,46
Trovato per gr. 0.2754 di sostanza	42,05	6,48
Valore medio	41,99	6,47

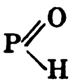
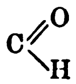
Sulla costituzione dell'acido fosforoso.

Nota di F. C. PALAZZO e di F. MAGGIACOMO.

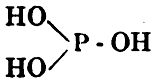
(Giunta il 25 aprile 1908).

La prima formula di struttura che sia stata proposta per l'acido fosforoso è, come ognuno sa, quella di Wurtz $2HO, PHO_4$ (1) che oggi viene anche detta « aldeidica », poichè, come più chiaramente rilevasi dall'espressione, atomica, datane in seguito dal Lieben (2), essa corrisponde allo schema

I) 

con un radicale  analogo a .

La bibasicità ed il forte potere riducente dell'acido trovano in questa formula espressione adeguata, e costituiscono anche attualmente le prove più importanti che si facciano valere in favore di essa. Tuttavia gli autori non sono completamente d'accordo a tal proposito, giacchè anche la formula simmetrica

II) 

ha il suo fondamento. Un esame critico della letteratura mostra, come subito vedremo, che non vi sono per la I) più forti ragioni che per la II), epperò la questione sulla struttura dell'acido fosforoso è da ritenersi ancora indecisa, possa pure la formula I) sembrare inoppugnabile, ed accettarsi, come infatti si fa generalmente, senza discussione.

La struttura simmetrica dell'acido fosforoso fu più specialmente presa in considerazione in seguito ad un lavoro di Zimmermann (3). Quest'autore dimostrò che all'etere trietil-fosforoso ricavato nella

(1) Annalen der Chemie, *58*, 50 (1846).

(2) $\left.\begin{matrix} PO''', H \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$, Annales de Chimie et de Physique, *63* [3], 4 (1861).

(3) Annalen der Chemie, *175*, 1 (1875). In questo lavoro trovasi riassunta la letteratura, del resto di poco rilievo, dalla pubblicazione di Wurtz in poi.

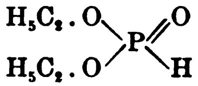
reazione del tricloruro di fosforo sull'etilato sodico, spetta la struttura simmetrica e fu indotto così a studiare il comportamento dell'acido fosforoso rispetto agli alcali, dappoichè la struttura simmetrica dell'etere citato farebbe presupporre anche per l'acido libero una struttura analoga, cioè, di acido tribasico. In condizioni speciali Zimmermann ottenne difatti una sostanza sciropposa — che non cedeva alcali all'alcool, nè perdeva di peso nel vuoto su acido solforico — in cui il rapporto fra gli atomi di fosforo e di sodio era quello di 1 a 3; l'autore ritenne perciò ben dimostrata l'esistenza del trifosfito sodico Na_3PO_3 (1). È da osservare peraltro che un anno prima già Geuther era venuto ad una conclusione ancora più esplicita per ciò che riguarda la struttura simmetrica dell'acido fosforoso. Secondo quest'autore (2) i rapporti fra l'acido fosforoso ed il tricloruro di fosforo non potrebbero essere più stretti. Infatti l'acido si ottiene direttamente dal tricloruro, e rigenera questa sostanza allorchè reagisce con l'ossicloruro o col pentacloruro di fosforo; quindi la sua struttura non può essere che quella di idrato normale di fosforo $P(OH)_3$.

Le conclusioni dei due autori cennati non sembrarono però assolutamente accettabili. Così fu specialmente osservato da Michaelis (3) che l'esistenza di un fosfito trisodico, il quale già con l'acqua si scinde in NaOH e Na_2HPO_3, non contraddice menomamente la formula asimmetrica; basta riflettere che è anche possibile un composto della formula PNa_3. Quanto alla reazione di Geuther, essa si presta a interpretazioni svariate, e non sarebbe dunque impossibile ricavarne anche la struttura dissimmetrica dell'acido fosforoso. Ma con ciò Michaelis toglie ogni valore anche alla sua conclusione sulla struttura asimmetrica, giacchè la dimostrazione che egli crede di dare per questa struttura risiede proprio sopra una reazione analoga a quella di Geuther (l'azione del pentacloruro di fosforo sull'acido fenil-fosforoso) la quale può anch'essa chiarirsi in svariati sensi.

Ed infatti lo stesso autore ha riconosciuto più tardi l'inattendibilità di questo criterio (4).

(1) L'aspetto sciropposo del sale non dovrebbe, secondo l'autore, recare sorpresa, avuto riguardo alle proprietà degli altri fosfiti alcalini, tutti più o meno deliquescenti.
(2) Journ. f. prakt. Ch., *8*, 365 (1874).
(3) Berichte, *30*, 1004 (1897).
(4) Berichte, *8*, 504 (1875); 7, 1690 (1874).

Riprendendo la questione da un punto di vista nuovo, Michaelis fece rilevare in seguito che la struttura simmetrica dell'etere fosforoso di Zimmermann non prova nulla circa la struttura dell'acido libero, dappoichè « l'etere $P(O.C_2H_5)_3$ *non si ottiene da quest'acido*, bensì dal tricloruro di fosforo ed etilato sodico ». Ma anche questa volta il metodo da lui scelto per venire a capo del quesito non è sostanzialmente diverso da quello di Zimmermann, che egli ha creduto inadeguato. Infatti l'etere dietil-fosforoso di Michaelis



non è neppur esso ottenuto direttamente dall'acido fosforoso libero, ma dal sale di piombo mediante joduro d'etile. Ora, avuto riguardo al fatto che la reazione da cui si isola l'etere dietilico si fa avvenire riscaldandosi le due sostanze a 175°, per la durata di 60 ore, il risultato di essa non può naturalmente apparire incensurabile e decisivo come lo ritenne Michaelis. Questi manifesta espressamente il parere che l'eterificazione da lui studiata sia una reazione *semplice* o *piana*, ma evidentemente non tutti condivideranno questo modo di vedere. Difatti dallo stesso lavoro si desume che nei tubi chiusi, aperti dopo raffreddamento, si notava forte pressione, mentre si formava costantemente una certa quantità di acido fosforoso libero. In particolar modo si può poi ricordare l'osservazione fatta precedentemente dallo stesso Michaelis che, cioè, entro certi limiti di temperatura, possa esistere anche il triidrato normale di fosforo. Allora, nello stesso modo che l'acido fosforoso asimmetrico ottenuto decomponendosi il tricloruro di fosforo con acqua a temperatura elevata, proverrebbe, secondo l'autore, dall'isomerizzazione dell'acido simmetrico, stabile a bassa temperatura, così anche l'etere dietil-fosforoso asimmetrico ottenuto da Michaelis, nelle condizioni succitate, potrebbe provenire pur esso da un sale che non era originariamente asimmetrico. Giudicandosi poi alla stregua delle osservazioni fatte recentemente da Arbusow sugli eteri $P(O.R)_3$ [1], l'isomerizzazione di un etere simmetrico in quello asimmetrico (in presenza di joduro d'etile)

(1) Centralblatt, 1906, II, 1639.

dovrebbe ritenersi la cosa più facile.

Attenendosi però alla formula simmetrica parrebbe, a prima vista, che non sia tenuto conto della « bibasicità » dell'acido fosforoso. Ma l'obbiezione viene tosto rimossa semplicemente osservandosi che la dissociazione di un acido polibasico, in ogni caso progressiva, è, ad ogni nuova fase, sempre più difficile. Si potrebbe perciò ritenere che nel caso dell'acido fosforoso l'ultimo grado di jonizzazione sia tanto difficile ad effettuarsi, che il terzo atomo d'idrogeno non risulti praticamente sostituibile. Tale è infatti il concetto di Ostwald, secondo cui la formula simmetrica dell'acido può benissimo conciliarsi col carattere solamente bibasico di esso ([1]). Peraltro, se così non fosse, si dovrebbe anche per l'acido borico, indubbiamente monobasico, escludere la struttura di idrato normale di boro, che è per lo meno indiscussa.

Ma sulla basicità dell'acido fosforoso occorre ancora fare un'osservazione la quale mostrerà che la struttura simmetrica, con tre ossidrili, considerata in rapporto al contegno elettrolitico dell'acido, non presenta maggiori difficoltà della struttura simmetrica con solamente due ossidrili.

La cosiddetta *bibasicità* dell'acido fosforoso si riferisce solo al comportamento di esso nella neutralizzazione in presenza di un indicatore di natura fenolica (la fenol-ftaleina). Del resto, di fronte al metil-arancio, l'acido fosforoso si comporta da monobasico, e *dal punto di vista elettrolitico il suo contegno è parimenti quello di un acido monobasico* ([2]). Ora non è privo d'interesse osservare che in ciò l'acido fosforoso corrisponde interamente all'acido orto-fosforico. Difatti, come D. Berthelot ha fatto per il primo rilevare ([3]), la conduttività dell'acido fosforico, anche a diluizione assai grande, non supera quella degli acidi monobasici: dal punto di vista dell'elettrolisi, due degli atomi d'idrogeno non si comportano come l'idrogeno dei veri acidi, ma ricordano invece l'idrogeno dell'ossidrile fenico, sicchè tutto induce a considerare l'acido fosforico non già

([1]) Chimie inorganique, I, 444 (1904).

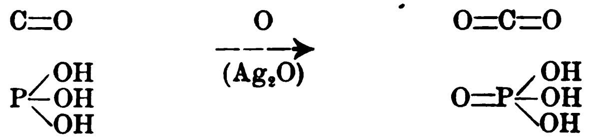
([2]) Miolati, Gazzetta chimica italiana, *31*, 122 (1901).

([3]) Annales de Chimie et de Physique, *28*, 5 (1893).

come acido tribasico, ma come acido monobasico a funzione complessa, paragonabile p. es. a un acido ossi-benzoico.

Analogamente, dovrebbesi dunque invocare nell'acido fosforoso asimmetrico una diversa natura dei due gruppi ossidrilici, carattere acido per uno di questi gruppi, carattere fenolico per l'altro, epperò la struttura simmetrica non crea nuove difficoltà, potendosi infatti attribuire al terzo ossidrile natura parimenti fenolica. Del resto il carattere in realtà monobasico di un certo numero di acidi cosiddetti « polibasici » non si potrebbe sempre giustificare con delle formule contenenti un solo ossidrile: mentre per l'acido solforoso è veramente dimostrata la formula asimmetrica, per numerosi altri acidi, come il borico, il tellurico, il selenioso, sono indiscusse le strutture simmetriche. L'acido fosforoso potrebbe dunque rientrare anch'esso fra questi ultimi.

Quanto al potere riducente dell'acido, che è stato posto più volte in rapporto con la natura aldeidica di esso, è poi ovvio che potrebbe chiarirsi ugualmente bene con la struttura simmetrica, e non rimarrebbe tuttavia un caso isolato. Tale potere riducente, già paragonato a quello dell'acido formico, si potrebbe allora mettere a raffronto con quello, altrettanto spiccato, nell'ossido di carbonio:



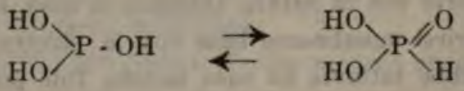
In tal modo, a sostegno della struttura asimmetrica dell'acido non può rimanere che una sola esperienza: quella, molto recente, di Arbusow, secondo la quale l'acido fosforoso non fornisce menomamente composti di addizione con i sali ramosi (aloidi) (1). Ma a questa esperienza non può attribuirsi se non quel carattere di relatività che è inerente ad ogni esperienza negativa. Infatti non vi è derivato del fosforo pentavalente che fornisca i citati composti, ma non è però assodato che questi prodotti d'addizione siano forniti da tutti senza eccezione, i composti del fosforo trivalente, infatti la struttura di varî composti, che, per la loro indifferenza ai sali ramosi, Arbusow considera come derivati del fosforo pentavalente, gli eteri fosforosi acidi, $(HPO)(O.R)_2$, non è chiarita direttamente

(1) Centralblatt, 1906, II, 748-51.

per altra via ([1]); conseguentemente la struttura dell'acido fosforoso potrebbe ancora esser quella di triidrato normale di fosforo.

Ed infatti, nel trattato recentissimo dell'Abegg ([2]), in cui è fatto anche cenno dei diversi eteri fosforosi, questa struttura viene tuttora presa in considerazione; anzi, avuto riguardo al fatto che « l'acido può fornire derivati tanto dell'una che dell'altra forma », lo si considera senz'altro come un « miscuglio tautomero » che in soluzione reagisce sostanzialmente nella forma asimmetrica.

Se tale concetto abbia la sua origine nella veduta già espressa da Michaelis circa la reazione del tricloruro di fosforo sull'acqua non è dato rilevare; ma in ogni caso non può apparire che arbitrario. In teoria non s' incontra alcuna difficoltà a spingersi più oltre di Michaelis invocandosi, cioè, non la sola trasformazione, unilaterale, dell'acido simmetrico in quello aldeidico, bensì una vera e propria isomeria d'equilibrio:



ma si dovrà fare completa astrazione dall'esperienza. Infatti, i derivati organici delle due diverse serie, a cui allude nell'Abegg, non sono stati in alcun caso ottenuti direttamente dall acido fosforoso libero, e l'una e l'altra di esse potrebbe perciò avere con l'acido lo stesso rapporto che hanno per es. i nitrili R.C ≡ N con l'acido prussico C═NH, o i senfoli CS═NR con l'acido tio-cianico CN. SH, cioè nessun rapporto, corrispondendo soltanto ad un capostipite affatto ipotetico. In fondo non si farebbe se non riconoscere che il contegno dell'acido va chiarito ora secondo una struttura, ora secondo un'altra, epperò l'espressione « tautomero » usata in tal modo, ser-

([1]) L'opinione di Michaelis che il suo etere dietil-fosforoso (già ottenuto per altra via da Thorpe e Norton) fosse asimmetrico, era fondata sulla trasformazione di esso in etere trietilico asimmetrico, per azione del joduro d'etile sul sale sodico ottenuto dal dietil-derivato per mezzo di sodio metallico. Senonchè, dopo le esperienze di Arbusow, si prevede che dalla reazione accennata debba necessariamente ricavarsi un etere asimmetrico, anche se l'etere dietil-fosforoso di partenza è simmetrico. Infatti in quest'ultimo caso si avrebbe dapprima un etere simmetrico $P(O.R)_3$, ma, come risulta appunto dai bei lavori di Arbusow sui fosfiti neutri, questo sarebbe trasformato dal più lieve eccesso di joduro d'etile, anche a temperatura ordinaria, nel corrispondente isomero asimmetrico $O{=}P(O.R)_2R$.

([2]) Handbuch der anorg. Ch. III, 433 (1907).

virebbe solo a denotare la nostra incertezza sulla struttura reale della sostanza, che, d'altronde, per le sue proprietà fisiche deve rappresentare una sostanza unica e non già un miscuglio allelotropo.

Noi abbiamo cercato di risolvere il quesito sulla struttura dell'acido fosforoso, sperimentando il contegno dell'acido col diazo-etano. Poichè questa sostanza reagisce perfino sugli ossidrili di sostanze con carattere ambiguo, acido e basico debole, ad es. sulle ossime, ed eterifica l'idrogeno degli ossidrili fenici i più deboli (per es. gli ossipironi acido piromeconico e maltolo), che, al pari di $^1/_3$ dell'idrogeno dell'acido fosforoso, non si lascia titolare, nemmeno in presenza di fenol-ftaleina, così, da un acido fosforoso di struttura simmetrica, cioè con tre ossidrili, è indubbiamente da attendersi, nella reazione col diazo-etano, l'etere trietilico normale $P(O.C_2H_5)_3$, dal punto d'ebollizione 155-156°. Tuttavia, nell'ipotesi che si ricavi difatti tal prodotto, e non l'etere trietilico asimmetrico $O{=}P(O.C_2H_5)_2C_2H_5$ (dal punto d'ebollizione 198°), l'esperienza potrebbe ancora non esser decisiva per la struttura dell'acido fosforoso libero, soprattutto prendendosi in considerazione la possibilità che questo rappresenti un « miscuglio tautomero ». Invero, avuto riguardo al fatto osservato da v. Pechmann (¹) e da Peratoner (²) che, cioè, il diazo-etano reagisce su parecchie sostanze tautomere fornendo di preferenza, ed ancor più del diazo-metano, i corrispondenti O-eteri, lo stesso prodotto normale, $P(O.C_2H_5)_3$, potrebbe pure provenire da un acido fosforoso tautomero, o, finanche, da un acido totalmente asimmetrico. Il risultato sperimentale fornirebbe però un criterio ineccepibile ove dall'eterificazione prendesse origine soltanto un etere bietilico: difatti, dopo quel che si è detto, esso potrebbe originarsi soltanto dall'acido asimmetrico.

Ora il prodotto che abbiamo in realtà ricavato dalla reazione, *puro e con rendimento teorico*, è un etere bietilico. Esso s'identifica con l'etere dietil-fosforoso, ottenuto già da Michaelis ed esaminato recentemente anche da Arbusow, epperò *resta assodata ad un tempo la struttura asimmetrica tanto dell'acido fosforoso libero, quanto del suo etere dietilico.*

(¹) Berichte, *30*, 646 (1897).
(²) Rendiconti Accad. Lincei, XV, 143 (1906).

L'acido fosforoso che abbiamo adoperato per le nostre esperienze, proveniva dalla casa Kahlbaum e fondeva esattamente a 71°, com'è indicato nella letteratura per il prodotto puro e anidro. Stante l'ossidabilità dei diversi eteri fosforosi noi eseguimmo la reazione col diazo-etano, in un'atmosfera secca di anidride carbonica, e la stessa cautela adoperammo nella distillazione del solvente e del prodotto.

L'eterificazione dell'acido fosforoso col diazo-etano si effettua anche a bassa temperatura con notevole vivacità: ad ogni aggiunta d'acido alla soluzione eterea del reattivo (mantenuta a — 5°) si manifesta una viva effervescenza di azoto, epperò la reazione si completa in breve tempo. Il liquido etereo, decolorato con cauta aggiunta di acido fosforoso, fu aggiunto in ultimo di poca soluzione eterea di diazo-etano, acciocchè si eliminasse completamente il leggero eccesso di acido fosforoso; indi si scacciò il solvente a bagnomaria ed il residuo si distillò una prima volta a pressione ridotta (di anidride carbonica); a 20 mm. esso passò interamente presso 90°. Ridistillato a pressione ordinaria (in atmosfera di anidride carbonica) mostrò poi il punto di ebollizione 186-187° (non corretto), mentre per l'etere dietil-fosforoso sono dati dai vari autori i punti d'ebollizione 184-185° (Michaelis), 184-186° (¹), 187-188° (Arbusow).

Il risultato dell'eterificazione non è diverso se si adopera eccesso di diazo-etano; del resto l'etere bietilico isolato è del tutto indifferente a questo reattivo.

Da ultimo aggiungiamo che avendo fatto un'esperienza analoga sull'acido selenioso puro, ricavammo con rendimento pressochè quantitativo (²) il selenito bietilico simmetrico, dal p. eb. 180-185°. Quest'etere era stato ottenuto finora dal cloruro $SeOCl_2$ ed etilato sodico, nonchè dal selenito biargentico e joduro d'etile; in conseguenza anche all'acido selenioso libero deve competere la struttura asimmetrica che si attribuisce difatti ai suoi sali. Il nostro risultato ci sembra specialmente degno di rilievo, inquantochè, giudicandosi alla stregua di alcuni schemi proposti dal Werner (³), anche all'a-

(¹) N. Levitsky, Centralblatt, 1903, II, 22.

(²) In piccolo grado avviene una riduzione dell'acido o del suo etere in selenio elementare.

(³) Cfr. Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Ch. pag 154 (1905), o anche Zeitschrift für anorg. Ch. *8*, 194 (1895).

cido selenioso si dovrebbe assegnare una struttura asimmetrica analoga a quella degli acidi fosforoso e solforoso.

Uno di noi ([1]) riferirà prossimamente sopra esperienze analoghe, ancora in corso, su alcuni acidi inorganici di struttura incerta (borico, metafosforoso, ipofosforico, ecc.).

Palermo, Istituto chimico della R. Università.

Sulla preparazione di alcune azine.

Nota di G. PONZIO e R. GIOVETTI.

(*Giunta il 26 aprile 1908*).

Studiando il comportamento dell'idrazina verso i composti contenenti il gruppo $>NOH$, Rothenburg ([2]) credette di poter concludere che questo è sempre sostituito dal gruppo $>N.NH_2$. Le esperienze che formano oggetto di questa Nota dimostrano che l'asserzione di detto chimico non è esatta: in realtà noi abbiamo potuto ottenere dall'isonitrosoacetone $CH_3.CO.CH(NOH)$ l'azina corrispondente

$$\begin{matrix}H_3C\\(NOH)HC\end{matrix}\!\!>C=N-N=C<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH(NOH)\end{matrix}$$

e da questa, con una reazione molto semplice e di carattere generale, le azine di isonitrosochetoni misti $CH_3.CO.C(NOH).Ar$ le quali non è possibile preparare direttamente.

Mediante i cloruri di diazonio $ArN_2.Cl$ si riesce infatti a sostituire in detta azina gli atomi di idrogeno legati al carbonio dei gruppi $-CH(NOH)$ con due radicali aromatici: in tal modo si ottengono, p. es., l'azina dell'isonitrosofenilacetone

$$\begin{matrix}H_3C\\(NOH)HC\end{matrix}\!\!>C=N-N=C<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH(NOH)\end{matrix}\xrightarrow{2C_6H_5N_2Cl}$$

$$\begin{matrix}H_3C\\C_6H_5.(NOH)C\end{matrix}\!\!>C=N-N=C<\!\!\begin{matrix}CH_3\\C(NOH).C_6H_5\end{matrix}$$

([1]) Palazzo.

([2]) Berichte *26*, 2060 (1893).

e parecchie altre azine della stessa serie, tutte solide, ben cristallizzate, non trasformabili in pirazoline, ma facilmente invece, per azione degli acidi diluiti, nei dichetoni misti $CH_3 . CO . CO . Ar$.

Azina dell' isonitrosoacetone

$$\left.\begin{matrix}H_3C\\(NOH)HC\end{matrix}\right\rangle C=N-N=C\left\langle\begin{matrix}CH_3\\CH(NOH)\end{matrix}\right.$$

Si forma aggiungendo alla soluzione di due molecole di isonitrosoacetone $CH_3 . CO . CH(NOH)$ in idrato sodico al 20 %, una molecola di solfato di idrazina polverizzato. Anche in questo caso, come in quelli già studiati da Curtius e Thun [1], si può ammettere che si formi dapprima un'idrazina asimmetrica instabile

$$\left.\begin{matrix}H_3C\\(NOH)HC\end{matrix}\right\rangle CO+H_2N . NH_2=\left.\begin{matrix}H_3C\\(NOH)HC\end{matrix}\right\rangle C=N-NH_2+H_2O$$

due molecole della quale perdono poi immediatamente una molecola di idrazina

$$2\left.\begin{matrix}H_3C\\(NOH)HC\end{matrix}\right\rangle C=N-NH_2\ =$$

$$=\left.\begin{matrix}H_3C\\(NOH)HC\end{matrix}\right\rangle C=N-N=C\left\langle\begin{matrix}CH_3\\CH(NOH)\end{matrix}\right.+N_2H_4$$

Acidificando con acido cloridrico diluito l'azina si separa in laminette bianche e si può cristallizzare dall'alcool o dall'acqua, ove è poco solubile a caldo e pochissimo a freddo, mentre è quasi insolubile nei comuni solventi organici. Si fonde a 221° con decomposizione e si scioglie inalterata negli alcali.

I. Gr. 0,4628 di sostanza fornirono gr. 0,7177 di anidride carbonica e gr. 0,2460 di acqua.

II. Gr. 0,1095 di sostanza fornirono cc. 32,3 di azoto ($H_0 = 727,90$ $t = 17^0$), ossia gr. 0,036087. Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $C_6H_{10}N_4O_2$
	I	II	
Carbonio	42,29	—	42,35
Idrogeno	5,91	—	5,80
Azoto	—	32,95	32,94

(1) Journ. f. Prakt. Chem *44*, 161 (1891).

Azina dell' isonitrosofenilacetone

$$\begin{matrix} H_3C \\ C_6H_5 . (NOH)C \end{matrix}\!\!>C = N - N = C<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ C(NOH) . C_6H_5 \end{matrix}$$

Trattando con solfato di idrazina la soluzione alcalina dell'isonitrosofenilacetone $CH_3 . CO . C(NOH) . C_6H_5$ esso non si trasforma che in parte nell'azina corrispondente, la quale però non si può isolare perchè ha press'a poco la stessa solubilità dell'isonitrosocomposto che rimane inalterato.

Questa si forma invece facilmente dall'azina dell'isonitrosoacetone addizionandone la soluzione in idrato sodico al 10 $^0/_0$, di due molecole di cloruro di fenildiazonio (ottenuto diazotando l'anilina nel modo solito). Ha luogo un abbondante sviluppo di azoto, cessa o il quale si acidifica il liquido rosso bruno con acido acetico diluito, con che l'azina dell'isonitrosofenilacetone si separa subito solida.

Cristallizza dall'alcool, ove è discretamente solubile a caldo e poco a freddo, in aghi giallo-rossi fusibili a 187°-88° con decomposizione, ed è quasi insolubile nei comuni solventi organici.

I. Gr. 0,3639 di sostanza fornirono gr. 0,8915 di anidride carbonica e gr. 0,1860 di acqua.

II. Gr. 0,0910 di sostanza fornirono cc. 14 di azoto ($H_0 = 738,20$ $t = 15°$), ossia gr. 0,016011. Cioè su cento parti:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $C_{18}H_{18}N_4O_2$
Carbonio	66,81	—	67,08
Idrogeno	5,67	—	5,59
Azoto	—	17,59	17,39

Riscaldata con acido solforico al 10 $^0/_0$ si trasforma in solfato di idrazina, il quale si separa cristallizzato col raffreddamento, ed in acetilbenzoile $CH_3 . CO . CO . C_6H_5$, che distilla col vapore e costituisce un liquido giallo bollente a 222°.

Azina dell' isonitroso-p-tolilacetone

$$\begin{matrix} H_3C \\ CH_3 . C_6H_4 . (NOH)C \end{matrix}\!\!>C = N - N = C<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ C(NOH) . C_6H_4 . CH_3 \end{matrix}$$

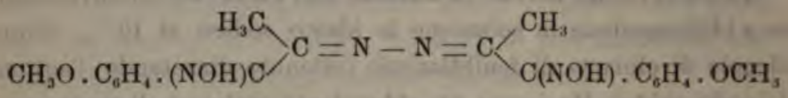
Si ottiene trattando la soluzione alcalina dell'azina dell'isoni-

trosoacetone con cloruro di p-diazotoluolo ed acidificando poi il liquido con acido acetico diluito, dopo cessato lo sviluppo di azoto. Cristallizza dall'alcool, ove è discretamente solubile a caldo e poco a freddo, in laminette gialle fusibili a 198°-99° con decomposizione, ed è quasi insolubile negli altri solventi organici.

Gr. 0,1246 di sostanza fornirono cc. 17,4 di azoto ($H_0 = 733,10$ $t = 16^0$), ossia gr. 0,019688. Cioè su cento parti:

Calc. per $C_{20}H_{22}N_4O_2$: azoto 16,00; trovato: azoto 15,80.

Azina dell' isonitrosoanisilacetone



Si prepara in modo analogo alle precedenti, dall'azina dell'isonitrosoacetone mediante il cloruro di p-diazoanisolo. Cristallizza dall'alcool, ove è discretamente solubile a caldo e poco a freddo, in prismetti gialli fusibili a 193°-94° con decomposizione.

Gr. 0,1501 di sostanza fornirono cc. 19,2 di azoto ($H_0 = 731,11$ $t = 16^0$), ossia gr. 0,021167. Cioè su cento parti:

Calc. per $C_{20}H_{22}N_4O_4$: azoto 14,65; trovato: azoto 14,36.

È quasi insolubile negli altri comuni solventi organici; distillata con acido solforico al 10 % fornisce solfato di idrazina ed acetil-p-anisoile $CH_3 . CO . CO . C_6H_4 . OCH_3$ il quale forma aghi gialli fusibili a 44°-45° ed è volatile col vapore.

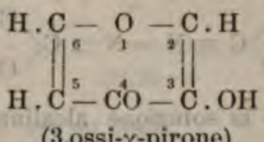
Torino, Istituto chimico della R. Università, aprile 1908.

Sulla costituzione dei composti alogenati del 3.ossi-γ-pirone.

Nota di I. COMPAGNO.

(Giunta il 27 aprile 1908).

L'acido piro-meconico, l'interessante fenolo del nucleo γ-pironico



(3.ossi-γ-pirone)

che da alcuni anni è oggetto di eleganti ricerche (¹), fornisce per sostituzione di un atomo d'idrogeno con uno di alogeno i seguenti tre composti: $C_5H_3O_3J$, $C_5H_3O_3Br$, $C_5H_3O_3Cl$. Di questi il secondo è conosciuto sin dal 1815, tuttavia la sua costituzione, al pari di quella dell'acido monocloro-piromeconico, non può ritenersi chiarita che solo in parte.

Poichè in tutti tre i composti monosostituiti è conservato il carattere fenolico dell'acido piromeconico, — dipendente, come si sa, dalla presenza dell'ossidrile — è chiaro che la loro struttura deve corrispondere ad uno dei tre seguenti tipi:

I.	II.	III.
Alg.C — O — C.H	H.C — O — C.Alg.	H.C — O — C.H
‖ ‖	‖ ‖	‖ ‖
H.C — CO — C.OH	H.C — CO — C.OH	Alg.C — CO — C.OH

Per decidere fra questi, noi possiamo utilizzare come criterî adatti, come subito dirò, anzitutto i modi di formazione di queste sostanze alogenate, in secondo luogo gl'intimi rapporti del 3.ossi-γ-pirone con gli acidi meconico e comenico. Però tali criterî sono sufficienti nel caso dell'acido jodo-piromeconico, e c'indicano senz'altro il tipo di struttura II; invece, nel caso degli acidi cloro- e bromo-piromeconici, essi pur conferendo allo stesso tipo II un elevato grado di probabilità, non ne recano una dimostrazione assolutamente rigorosa.

L'acido *jodo-piromeconico* fu ottenuto per la prima volta da Brown nel 1845 per azione del monocloruro di iodio sopra una soluzione acquosa di acido piromeconico (²) e la sua costituzione rimase per lungo tempo oscura, al pari di quella dell'ossipirone medesimo. Il quesito si avvia alla soluzione solo nel 1898, allorchè lo stesso acido jodurato descritto da Brown viene ottenuto da Peratoner e Leonardi per azione dell' acido jodico sull'acido piromeconico (³).

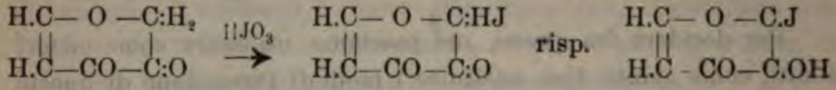
(¹) Cfr. A. Peratoner e R. Spallino, « Sopra alcuni eteri alchilici dell'acido piromeconico ». Gazz. chim. ital., *36*, I, 14 (1906) e specialmente A. Peratoner, « Sulla tautomeria dell'acido piro-meconico in ossipiridine », Rendiconti Acc. Lincei, sedute 16 marzo e 20 aprile 1902.

(²) Annalen der Chemie, *92*, 321-6.

(³) Gazz. chim. ital., *28*, II. 297 (1898).

Come Angeli aveva fatto osservare precedentemente ([1]) l'azione jodurante dell'acido jodico sui composti del tipo R — CH_2 - R' (in cui R ed R' sono dei radicali ossigenati negativi) è d'indole così generale che può senz'altro utilizzarsi come criterio diagnostico per l'aggruppamento cheto-metilenico — CH_2 — CO —. Il nuovo modo di formazione dell'acido jodo-piromeconico indicava dunque chiaramente che l'alogeno si era sostituito ad un atomo d'idrogeno metilenico.

Frattanto, con altro ordine di esperienze ([2]), Peratoner dimostrava nell'ossi-pirone la presenza di un aggruppamento cheto-metilenico e ne riusciva a stabilire in modo indiscutibile la posizione nella molecola; in conseguenza di ciò la reazione accennata dell'acido jodico sull'ossi-pirone venne senz'altro a risolvere la struttura dell'acido jodo-piromeconico:



Dal punto di vista storico il nesso fra le esperienze ora citate non è in verità quello che risulta dalla mia esposizione; inquantochè l'obiettivo di Peratoner non fu quello di assodare la costituzione dell'acido jodo-piromeconico, bensì quello di chiarire la struttura dell'ossi-pirone. Ed a questo proposito è da notarsi che la reazione dell'acido jodico recò un certo contributo in questo senso, fornendo per la prima volta indizio del gruppo cheto-metilenico; tuttavia è chiaro che essa non poteva, da sola, risolvere interamente il quesito; infatti la posizione di questo gruppo nella molecola si potrebbe *a priori* immaginare essenzialmente diversa da quella che indicano in modo certo le esperienze sulla scissione idrolitica. Se però, astrazion fatta dalla cronologia di queste diverse ricerche, si guarda al loro insieme, si riconosce tosto che le varie parti del piano generale si completano a vicenda; così ad esempio, passando dalla reazione dell'acido jodico a quella del nitrito di etile e dei sali di diazonio, si trova una brillante conferma per il gruppo cheto-metilenico, e d'altro canto, tornando dalle esperienze di scissione (che dimostrano il posto dei gruppi desmotropi

([1]) Gazz. chim. ital. *23*, I, 430; II, 97 (1893).

([2]) Vedi la Nota preliminare pubblicata nei Rend. della R. Acc. dei Lincei, seduta del 16 marzo 1902.

— CH_2 — CO $\rightleftarrows$ CH = C.OH — nella molecola) alla reazione dell'acido jodico, si perviene in modo assai netto al tipo di struttura II superiormente dato. La dimostrazione di questa struttura per l'acido jodo-piromeconico è dunque contenuta implicitamente nella letteratura.

Non così per gli acidi *cloro-* e *bromo-piromeconici*. In questi casi possono farsi valere in favore dello stesso tipo di struttura, con l'alogeno in 2, sopratutto dei motivi di analogia; nondimeno la dimostrazione sperimentale, *diretta*, manca, e manca del resto — considerandosi la questione con rigore — anche quell'analogia col modo di formazione dell'acido jodo-piromeconico, che, sola, potrebbe giustificare l'analogia di struttura.

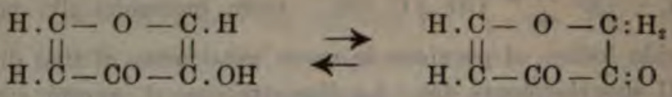
L'acido cloro-piromeconico è stato ottenuto per la prima volta da Peratoner e Leone facendosi agire sull'ossi-pirone eccesso di cloruro di solforile (¹). Questo particolare modo di formazione ha riscontro nella clorurazione dei fenoli aromatici con lo stesso reattivo, epperò costituirebbe un argomento di più in favore dell'analogia fra l'ossi-pirone e i fenoli; ma riguardo alla struttura del composto alogenato esso non possiede un significato decisivo. Infatti, una volta data per l'acido piromeconico la costituzione sopraindicata di γ-piron-3-ól, non si scorge una ragione speciale per cui l'atomo di cloro debba preferire il posto 2; la sostituzione dell'alogeno nei posti 5 e 6 non sembra *a priori* meno probabile di quella in 2, ed anzi, tenendo conto dei risultati avuti da Peratoner nella clorurazione di numerosi fenoli aromatici, parrebbe che l'alogeno dovesse invece preferire la posizione *para* rispetto all'ossidrile, cioè il posto 6 (²).

Noi possiamo però assegnare all'acido cloro-piromeconico lo stesso tipo di struttura con l'alogeno in 2, che è ben stabilito per l'acido jodurato, soltanto avendo riguardo al fenomeno di tautomeria che si mostra sull'ossi-pirone.

Seppure non si voglia supporre che nelle molecole di questa sostanza, considerate nello stato d'inattività chimica sussista già un equilibrio fra le due forme isomere, enolica e chetometilenica:

(¹) Gazz. chim. ital., *24*, II, 75 (1894).
(²) Gazz. chim. ital., *28*, I, 201 (1898).

I. II.



deve in ogni caso ammettersi che una di queste forme, supposta per sè stessa rigida, si converta nell'altra in presenza di sostanze che con quest'altra forma reagiscono facilmente. (Ciò nel senso dell'ipotesi della pseudomeria emessa da Baeyer in tesi generale)

Nel caso nostro, allora, il cloruro di solforile potrebbe occasionare la forma II (se questa già non esiste in equilibrio con la I) nella quale, come è evidente, non si può più parlare di equivalenza fra l'idrogeno in 5 e 6 e l'idrogeno in 2. Considerandosi anzi la cosa sotto questo aspetto, si potrebbe già riconoscere nell'ossipirone una diversità dell'idrogeno in 2 da quello in 5 e in 6; infatti è chiaro che le condizioni di mobilità (epperò anche di « reattività ») di tale idrogeno devono fondamentalmente differire da quelle degli atomi in 5 e in 6. Per conseguenza anche al cloro-ossipirone si potrebbe assegnare con elevato grado di probabilità una struttura analoga a quella dell'acido jodo-piromeconico, per quanto non si possa parlare di analogia nei loro modi di formazione. Se però si riuscisse, d'altro canto, a fornire una dimostrazione diretta, *sperimentale*, di quella struttura, anche le idee ora manifestate sulla condizione speciale dell'idrogeno in 2 riceverebbero ulteriore fondamento. Sarebbe poi indifferente da questo punto di vista, se non più opportuno, che una simile dimostrazione si arrecasse invece per il bromo-ossipirone, inquantochè questa sostanza viene ottenuta direttamente dall'acido piromeconico per azione del bromo (entrambi in soluzione acquosa) (1).

Anche la via da seguirsi per giungere a tale dimostrazione si presenta in tal caso molto semplice, teoricamente, avuto riguardo agli intimi rapporti genetici che corrono fra gli acidi meconico, comenico e piromeconico. A me pare che si possa pervenire, con ugual grado di probabilità, alla stessa struttura con l'atomo di bromo in 2 anche indipendentemente dall'osservazione atta a proposito della tautomeria dell'ossipirone, invocandosi cioè soltanto l'analogia nei modi di formazione dell'acido bromo-piromeconico e del carbo-acido

(1) Annalen der Chemie, *84*, 41.

bromo-comenico. Infatti quest'ultimo si ottiene in modo del tutto analogo al primo facendosi agire il bromo sulla soluzione acquosa dell'acido comenico libero ([1]) e dal suo comportamento è fuori dubbio la costituzione seguente.

$$\begin{array}{l} HOOC.C - O - C.Br \\ \quad\;\; \| \qquad\quad\;\; \| \\ \quad\; H.C - CO - C.OH \end{array} \quad ([2]).$$

Ciò posto non è difficile scorgere in quale esperienza potrebbe risiedere la dimostrazione *diretta* della struttura dell'acido bromo-piromeconico. Considerandosi il rapporto tanto semplice che sussiste fra gli acidi comenico e piromeconico, e in particolar modo la facilità con cui dall'uno si passa all'altro:

$$COOH.C_5H_2O_2.OH \underset{-CO_2}{\longrightarrow} C_5H_3O_2.OH$$

basterebbe allo scopo ottenere l'acido bromo-piromeconico per semplice distillazione dell'acido bromo-comenico.

Ed in realtà questa trasformazione mi è riuscita.

Esperienze.

1. *Preparazione dell'acido bromo piromeconico per azione del bromo sul 3.ossi-γ-pirone.* — Poichè nel mio piano di ricerca si trattava di confrontare il bromo-ossipirone, eventualmente ricavato dall'acido bromocomenico, con il bromo-ossipirone già ottenuto da Brown per azione del bromo sull'acido piromeconico, così cominciai dall'eseguire questa reazione onde meglio conoscere l'acido di Brown. A ciò fui indotto anche dal fatto che nella Memoria di questo autore (l'unico che si sia occupato dell'acido bromurato in parola) non si trova indicato per l'acido bromo-piromeconico alcun punto di fusione. Tuttavia nel corso della preparazione, potei convincermi che le indicazioni date a questo riguardo da Brown sono molto vaghe: sulla loro traccia non sarebbe possibile preparare l'acido bromurato se non con esito incerto, con rendimento incostante ed in ogni caso esiguo ([3]), epperò non ritengo inopportuno descrivere le condizioni che io, in una serie sistematica di tentativi, trovai più

([1]) Mennuel, Journ. f. prakt Ch., *26*, 465 (1882).

([2]) Peratoner e Castellana, Gazz. chim. ital. *36*, I, 21 (1906).

([3]) Ciò vale specialmente per il caso in cui si adoperi eccesso di bromo: vedi Brown, loc. cit.

favorevoli sia per il rendimento in prodotto, sia per la purezza di questo.

Secondo le mie esperienze si consegue il rendimento del 50 % (il massimo possibile, compatibilmente con l'ossidazione prodotta dal reattivo, la quale non si può ridurre al di sotto di un certo limite) adoperandosi l'acido piromeconico in soluzione acquosa satura a freddo ed aggiungendovisi, a piccole porzioni, acqua di bromo al 3,5 % nella misura di 60 cmc. per ogni grammo d'acido. La bromurazione si esegue del resto a temperatura ordinaria e, dopo essersi aggiunto tutto il bromo, il liquido di reazione si lascia in riposo per 12-24 ore. Trascorso questo tempo, la massima parte dell'acido bromo-piromeconico si è già separata in forma di soffici aghi, quasi bianchi.

Dal prodotto, lavato con pochissima acqua e disseccato nel vuoto su acido solforico, si può ottenere poi il bromo-ossipirone affatto puro, mediante semplice sublimazione nel vuoto. La temperatura più opportuna per ciò è compresa fra 130-140°; il prodotto che si ricava in tal modo forma magnifici cristalli aghiformi e, come io ho trovato, fonde nettamente a 182°.

Analisi: Sostanza gr. 0,2134 ⟶ AgBr gr. 0 2089 (Dumas).

Calc. per $C_5H_3O_3$: Bromo % 41,88; trovato: Bromo %: 41,65.

Etere metilico. Come già è noto dai lavori di Peratoner ed allievi (¹), per vari derivati dell'acido piromeconico, anche l'eterificazione del bromo-derivato in parola si effettua nel modo più semplice col diazo-metano.

La reazione tra la sostanza finamente polverizzata e il diazo-idrocarburo in soluzione eterea si compie a temperatura ordinaria e diviene un po' lenta solo verso la fine, allorchè la soluzione eterea del reattivo si è resa molto diluita. Alla fine dell'operazione il liquido ha acquistato per lo più un colorito rossastro per la formazione di resina, tuttavia ciò non pregiudica notevolmente la purezza dell'etere risultante. Il liquido etereo, previa filtrazione, viene distillato in massima parte; dal residuo si ottengono dopo conveniente riposo grossi cristalli intricati, a guisa di dendriti, leggermente colorati in giallo.

Il prodotto puro può ottenersi da quello grezzo o per sublimazione nel vuoto a 100-110° o, ancora meglio, per cristallizzazione da un miscuglio (a volumi eguali) di benzolo con etere di petrolio. Esso forma allora magnifici aghi bianchi, splendenti, che fondono nettamente a 99° e sono alquanto solubili in acqua (²) ed in quasi tutti i solventi organici.

(¹) La soluzione acquosa non viene alterata dai sali ferrici.
(²) Gazz. chim. ital., *36*, I, 4 (1906),

Per l'analisi la sostanza pura venne ottenuta cristallizzandosi dal suddetto miscuglio di benzolo ed etere petrolico del prodotto già depurato una prima volta per sublimazione.

Analisi:

Bromo (Dumas). Sostanza gr. 0,2081; AgBr gr. 0,1918.

Ossimetile (Zeisel). » » 0,2868; AgI » 0,3330.

Calc. per $C_5H_2OBr(OCH_3)$: Bromo % 39,02; — $O.CH_3$ 15,12.

Trovato: Bromo % 39,12; — $O.CH_3$ 15,30

2. *Formazione dell'acido bromo-piromeconico nella distillazione dell'acido bromo-comenico.* — L'acido bromo-comenico di cui mi servii nelle diverse esperienze sotto riferi e era stato ottenuto col metodo di preparazione suggerito da Peratoner e Castellana [1] ed aveva il punto di decomposizione 190°, indicato nella letteratura.

I tentativi da me fatti per trasformare pirogenicamente l'acido bromocomenico nel corrispondente bromo-ossipirone con l'alogeno in 2, furono molteplici ed in ogni caso potei constatare che la trasformazione desiderata aveva sempre luogo benchè in misura piccolissima; in nessun caso mi riuscì invece di condurla in maniera quantitativa o per lo meno di elevarne in modo notevole il rendimento. A questo fine non mancai di variare in più guise le condizioni d'esperienza; ma non ebbi per ciò risultati notevolmente migliori. La difficoltà in cui si urta risiede sopratutto nella decomponibilità relativamente facile al calore dei due composti bromurati. Mentre la trasformazione pirogenica dell'acido comenico in ossipirone procede abbastanza liscia, nel caso dell'acido bromo-comenico la presenza dell'alogeno complica in modo deplorevole l'andamento della distillazione secca. Così, al di sotto di una certa temperatura, 230°, non si riesce a conseguire che una distillazione pura e semplice dell'acido bromo-comenico, mentre a temperature non molto più elevate, 280-300°, alle quali del resto avviene ancora in parte la sublimazione del materiale di partenza, si verifica irrimediabilmente una decomposizione più o meno profonda di questa nella quale si elimina altresì la massima parte dell'alogeno. Ed a ciò non si può ovviare eseguendosi la distillazione a pressione ridotta, nè circondandosi di ogni cautela perchè la temperatura a cui

[1] Loc. cit.

si espone l'acido bromo-comenico non oltrepassi i limiti ritenuti più opportuni.

Così intrapresi più volte la stessa reazione in ambiente molto rarefatto di anidride carbonica esponendo la sostanza a diverse temperature comprese fra 220 e 280°, ma anche in tal caso vi è sempre dell'acido bromo-comenico che sublima, mentre l'ossipirone bromurato si forma solo in quantita irrisoria e non si isola che a grande stento dal prodotto di distillazione ([1]). Anche l'aggiunta di una polvere inerte ben conduttrice del calore, quale ad es. la grafite, che mescolai in parecchie operazioni all'acido bromo-comenico, con l'intento di somministrare il calore nel modo più uniforme, non apportò nel senso desiderato un miglioramento degno di nota.

Il modo di operare a cui mi attenni in fine, dopo molteplici esperienze riuscite infruttuose, fu il seguente:

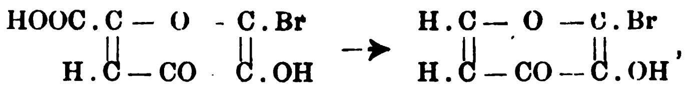
L'acido bromo-comenico, accuratamente disseccato, venne disposto sopra navicelle di porcellana in una canna usuale di combustione, aperta alle due estremità, e riscaldato per parecchie ore ad una temperatura vicina a 250°. La canna imboccava da un lato in un collettore sferico di grandezza adeguata, mentre dall'altra estremità era connessa con un apparecchio di Kipp che forniva una corrente regolare di anidride carbonica pura e secca. Il riscaldamento, tranne rare volte, non si faceva a fuoco diretto: per lo più la canna attraversava una piccola caldaia tubolare di rame, dentro la quale si facevano bollire opportuni liquidi ricavati dalla distillazione frazionata del petrolio.

Alla fine dell'operazione si trovava raccolto nel collettore un liquido bruniccio, oleoso, mescolato a sostanza solida; un miscuglio analogo era altresì osservabile nell'estremità della canna (dalla parte del collettore) che durante l'esperienza era rimasta a bassa temperatura, benchè ivi fosse piuttosto preponderante la parte solida. Questa parte, senza che fosse necessario sottoporsi a speciale

([1]) È probabile che la formazione dell'acido bromo-piromeconico non avvenga nella stessa misura, limitatissima, in cui lo si isola infine dai prodotti della distillazione, ma piuttosto che l'acido bromo-piromeconico formatosi in un primo tempo si decomponga in seguito profondamente. Difatti la facile decomponibilità al calore dell'acido bromo-piromeconico è nota già dal lavoro di Brown. « Sottoposto alla distillazione secca — dice l'autore — l'acido fonde e poi si annerisce, mentre si svolge acido bromidrico in grande quantità ».

trattamento, si chiarì subito per acido bromo-comenico inalterato; non mi fu difficile isolarne in varî punti piccole porzioni e queste, spremute solo fra carta e disseccate nel vuoto sopra acido solforico, mostrarono tutte il punto di decomposizione 190° dell'acido bromurato di partenza.

In modo analogo potei accertare questa stessa natura anche nella parte solida che rimaneva nel collettore, epperò non restava al mio esame che soltanto il liquido bruniccio, oleoso, sopra menzionato; tuttavia era ovvio (indipendentemente dal risultato negativo sino allora avuto per le porzioni di prodotto solido, distaccate dalla canna e dal collettore) ricercare il bromo-ossipirone su quel liquido. Questo potevasi essenzialmente considerare come una soluzione acquosa, alquanto concentrata, di acido bromidrico [1], colorata naturalmente dai prodotti pirogenici di decomposizione: all'aria umida esso mandava densi fumi e trattato con nitrato d'argento, in presenza d'acido nitrico, mostrava contenere una quantità non indifferente di HBr. Ora l'acido bromo-piromeconico che si attende dal bromo-comenico.



sia pure diverso dal bromo-ossipirone noto, dovrebbe sempre essere, a somiglianza dell'ossi-pirone, alquanto solubile in acqua, epperò il distillato oleoso in parola avrebbe potuto benissimo contenere bromo-ossipirone qualora l'acido bromo-comenico si fosse parzialmente decomposto secondo il superiore schema.

L'esperienza confermò questa previsione: infatti, trattando più volte il distillato con cloroformio (che non discioglie il carbo-acido bromurato) riuscii ad estrarne una sostanza cristallina che possedeva tutti i caratteri di un acido bromo-piromeconico. Così, portata in soluzione acquosa, essa forniva con cloruro ferrico la reazione cromatica caratteristica dei composti alogenati dell'ossipirone cioè la colorazione rossa notevolmente diversa da quella che dà l'ossipirone medesimo; e d'altra parte essa non poteva essere un acido carbossilico, giacchè non reagiva affatto sui carbonati.

(1) Tanto l'acqua quanto l'idracido provengono naturalmente da una profonda alterazione del materiale di partenza.

Per isolare tale sostanza in stato di purezza e poterne così assodare la natura in modo non dubbio, svaporai anzitutto i varî estratti cloroformici disseccati e trattai indi il residuo secco con piccolissime quantità di cloroformio allo scopo di eliminare le tracce di bromo (o di acido bromidrico) ancora presenti. Il nuovo residuo una sostanza cristallina bianca, conteneva tuttora bromo epperò *costituiva veramente l'acido bromo-piromeconico atteso*. La migliore conferma della sua natura la ebbi nel confronto diretto col bromo-ossipirone da me preparato, trattato analogamente con cloroformio, nonchè nel suo punto di fusione che trovai sito a 182°, coincidente cioè col punto di fusione che io stesso avevo determinato sull'acido monobromo-piromeconico purissimo analizzato. Anche il miscuglio di questi due prodotti fuse del resto egualmente a 182°. Adunque, per quanto il rendimento nella reazione descritta sia estremamente misero, non esito punto ad affermare che nella distillazione secca dell'acido bromo-comenico si forma l'acido bromo-piromeconico di Brown secondo lo schema sopra indicato.

In tal modo viene dimostrato sperimentalmente per quest'acido il tipo di struttura II che finora era confortato soltanto dalle idee sopra esposte circa la tautomeria dell'ossipirone Epperò è chiaro che in questo risultato, cioè nella struttura dell'acido bromo-piromeconico ora assodata in modo diretto, si può trovare, inversamente, una buona conferma di quelle idee. Vi è nella molecola dell'ossipirone un atomo d'idrogeno sostituibile da alogeno e quest'atomo è uno di quelli del gruppo metilenico. Anche per l'acido cloro-piromeconico si potrà dunque accettare senz'altro la formula di struttura II che ha l'alogeno in 2.

Palermo, Istituto di Chimica generale della R. Università.

Sulle densità delle soluzioni di trimetilcarbinolo e fenolo.

Nota di E. PATERNÒ e A. MIELI.

(Giunta il 10 maggio 1908).

In un lavoro precedente (¹) abbiamo considerato la curva di equilibrio fra soluzioni di acqua e trimetilcarbinolo e la fase solida corrispondente, ed inoltre abbiamo esaminato le densità e le viscosità delle suddette soluzioni. Ci siamo ora proposti di completare con alcune determinazioni di densità il lavoro già fatto

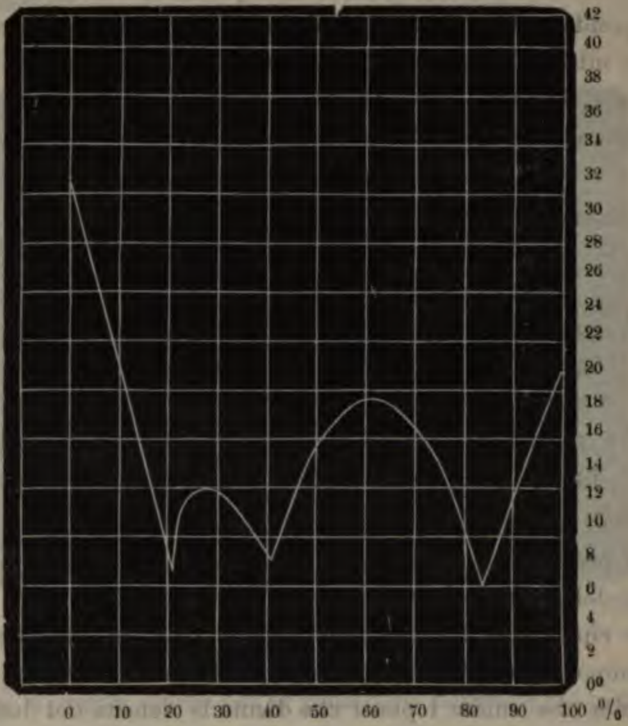


FIG. 1.

da uno di noi sulle soluzioni di trimetilcarbinolo e fenolo (²). In questo furono determinate diverse temperature crioscopiche delle suddette soluzioni; i diversi valori ottenuti allora vengono ora qui riportati in un diagramma temperatura-composizione (fig. 1). Data

(¹) Rend. Accad. Lincei, vol. 16, II (1907), pag. 153; Gazz. chim. ital., vol. 37, II (1907), pag. 330.

(²) Paternò e Ampola, Gazz. chim. ital., vol. 27, I (1897), pag. 519.

la natura delle esperienze allora fatte non possiamo, come già fu rilevato a suo tempo, garantire l'esattezza assoluta delle ci re ottenute che dovevano servire solamente a scopo orientativo; l'andamento delle curve però che ora disegnamo è perfettamente sicuro. Queste curve, come si vede, oltre i due punti estremi, presentano due massimi che dovrebbero corrispondere a due individui chimici, ed inoltre tre minimi corrispondenti a tre eutectici. Era interessante vedere se determinazioni di densità potevano in qualche modo far rilevare queste particolarità; nel caso del trimetilcarbinolo ed acqua infatti avevamo potuto riconoscere una certa corrispondenza fra densità e formazione di nuovi composti.

Le misure della densità sono state condotte con lo stesso metodo gia descritto nel lavoro precedente. I valori ottenuti sono riportati nella tabella seguente (tab. I).

TABELLA I.

Trimetilcarbinolo	Fenolo	DENSITA'	
%	%	a 25°	a 46°
0,00	100,00	—	1,04546
20,37	79,63	1,0032	0,9852
51,75	48,25	0,9105	0,8918
70,77	29,23	0,8571	0,8375
75,13	24,87	0,8442	0,8238
100,00	0,00	0,78248	0,7561

I dati per il trimetilcarbinolo puro sono quelli già trovati nel lavoro precedente, quello per il fenolo a 46° è quello dato dalle tabelle del Landolt-Bornstein.

Se riportiamo i valori della tabella 1 su un diagramma densità-composizione, otteniamo una curva che si avvicina assai ad una retta che unisce i punti che dànno le densità dei due prodotti puri (fig. 2). Nella figura la linea tratteggiata è appunto questa retta; quella continua è la linea che passa per i punti misurati.

Possiamo anche calcolare i valori che si dovrebbero avere per le densità supponendo che l'andamento del fenomeno sia rappresentato da una retta. Abbiamo infatti che per la temperatura di 46° l'equazione di questa retta è

$$0{,}7561\ x + 1{,}04546\ (100 - x) = 100\ d$$

dove x rappresenta la percentuale di trimetilcarbinolo.

Si ha allora:

$$d = 1{,}04546 - 0{,}0028936\ x$$

Per la temperatura di 25°, non essendo possibile determinare il valore per il fenolo solo, si può prendere come base il punto che corrisponde ad una composizione del 20,37 % di trimetilcarbinolo, e da questa estrapolare il valore per il fenolo solo. Abbiamo così per questo valore (y):

$$0{,}78248 \,.\, 20{,}37 + y \,.\, 79{,}63 = 100{,}32\,;$$

donde si ottiene

$$y = 1{,}0499.$$

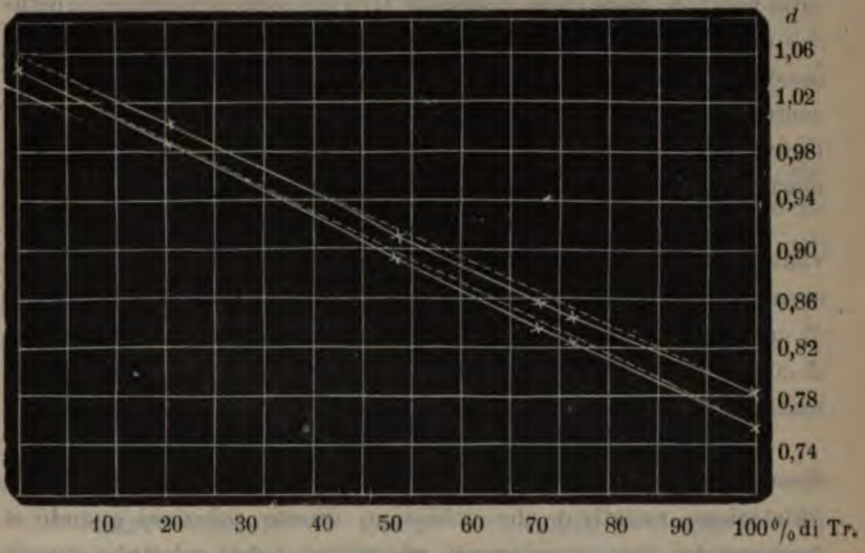


Fig. 2.

Di qui si calcola subito per la retta delle densità a 25° la formola

$$0{,}78248\ x + 1{,}0499\ (100 - x) = 100\ d\,;$$

donde si ricava

$$d = 1{,}0499 - 0{,}002674\ x.$$

Calcolando con queste due formole i valori per d e confrontandoli con quelli ottenuti sperimentalmente, otteniamo i risultati riuniti nella tabella II.

TABELLA II.

x Trim. %	DENSITA' a 25° calc.	trov.	diff.	a 46° calc.	trov.	diff.
0,00	1,0499	—	—	(1,04546)	1,04546	—
20,37	(1,0032)	1,0032	—	0,9865	0,9852	0,0013
51,75	0,9105	0,9105	0,0000	0,8957	0,8918	0,0039
70,77	0,8607	0,8571	0,0036	0,8407	0,8375	0,0032
75,13	0,8490	0,8442	0,0048	0,8279	0,8238	0,0041
100,00	(0,78218)	0,78248	—	(0,7561)	0,7561	—

È da notarsi come le differenze, abbastanza piccole, siano tutte positive, ossia come la densità trovata contrariamente a quello che avviene ordinariamente, sia minore di quella calcolata supponendo la densità stessa funzione lineare della composizione percentuale. Questo fatto del resto si manifesta chiaramente nella figura, nella quale si ha che la curva della densità si trova inferiormente alla retta che unisce i punti estremi.

Il fatto ora citato poteva far supporre che ci si trovasse davanti a soluzioni che formandosi dai loro componenti non subiscono variazioni di volume, o magari anche una dilatazione. Alcuni di questi casi, furono già studiati da uno di noi (¹) in soluzioni di alcuni liquidi (²) per i quali si poteva escludere che si formassero nuovi individui chimici.

Nel nostro caso però si deduce che ciò non si è verificato. Siccome però è interessante avere la misura della contrazione (dilatazione negativa) che subiscono queste soluzioni quando si formano dai loro componenti, riportiamo i dati relativi a questa indagine nella tabella III.

Se il liquido nel formare la soluzione non si fosse dovuto dilatare nè positivamente nè negativamente, si sarebbe dovuto avere la relazione

$$pv = p'v' + p''v'',$$

dove p, p', p'' e v, v', v'' sono rispettivamente le quantità e le densità della soluzione del primo componente (trimetilcarbinolo) e del

(¹) Paternò e Montemartini, Gazz. chim. ital., vol. 24, II (1904), pag. 179.

(²) Benzina con gli alcoli metilico, etilico, isopropilico, isobutilico e caproico e con l'acido acetico.

secondo (fenolo). Nel nostro caso, essendo p 100 ed x la percentuale del trimetilcarbinolo, abbiamo

$$v = v' x + v'' (100 - x).$$

Di qui, sapendo che la densità è l'inverso della voluminosità, si ha subito per il valore della densità, supposto nullo il cambiamento di volume,

$$d = \frac{d' d''}{d' + x (d'' - d')}.$$

Mettendo i valori opportuni si hanno le seguenti formole per calcolare i valori che dovrebbero avere le soluzioni di trimetilcarbinolo e di fenolo ove si supponga la conservazione del volume:

$$d_{25} = \frac{82,1525}{78,248 + 0,2674\, x}$$

$$d_{46} = \frac{79,046}{75,61 + 0,2893\, x}.$$

I valori calcolati con queste formole e le differenze delle densità trovate si trovano nella tabella III, nella quale sono anche segnate le dilatazioni, ossia le differenze fra la voluminosità calcolata con l'ipotesi suddetta e quella effettivamente trovata.

TABELLA III.

x Trim. %	DENSITA' calcolata	trovata	differ.	DILATAZIONE
		a 25°		
0,00	(1,0499)	—	-	—
20,37	0,9816	1,0032	— 0,0216	— 0,0219
51,75	0,8921	0,9105	— 0,0184	— 0,0227
70,77	0,8454	0,8571	— 0,0117	— 0,0162
75,13	0,8354	0,8442	— 0,0088	— 0,0125
100,00	(0,78248)	0,78248	—	—
		a 46°		
0,00	(1,04546)	1,04546	—	—
20,37	0,9698	0,9852	— 0,0154	— 0,0161
51,75	0,8726	0,8918	— 0,0192	— 0,0247
70,77	0,8231	0,8375	— 0,0144	— 0,0207
75,13	0,8120	0,8238	— 0,0118	— 0,0176
100,00	(0,7561)	0,7561	—	—

Da questo lavoro si può dedurre soltanto che, fra la curva di equilibrio delle soluzioni di trimetilcarbinolo e fenolo e le fasi solide corrispondenti e l'andamento della curva delle densità di queste soluzioni, non vi è alcuna correlazione.

Studio microscopico delle malte aeree.

Nota di GINO GALLO.

(Giunta il 15 maggio 1908).

L'industria della calce è tanto antica, che è impossibile indicare con precisione l'epoca in cui essa ebbe origine. Furono i Greci che per i primi adoperarono il miscuglio di calce e sabbia preparando la malta destinata a cementare i materiali da costruzione.

I Romani derivarono dai Greci l'arte del costruire, impiegando sempre calce grassa per le loro costruzioni, e ne regolavano con norme precise la cottura e l'uso. La corporazione dei *Calcis coctores* fu una delle prime a costituirsi in Roma, e da essa emanavano le norme per l'industria della calce, ed è degna di menzione la legge che prescriveva doversi impiegare la calce per la confezione delle malte, solo dopo scorsi tre anni dal suo spegnimento.

Con pochissime modificazioni l'impiego della calce nelle malte aeree si fa oggidì nelle stesse condizioni degli antichi.

Le cause che determinano l'indurimento e la presa delle malte aeree, furono comunicate per la prima volta con principi scientifici dal *Vicat* nell'anno 1812 [1], il quale riteneva, come si ritiene anche oggi, che il processo dell'indurimento consista dapprima in una semplice contrazione della massa per evaporazione dell'acqua, contrazione che determina un riavvicinamento delle particelle di calce (come avviene per l'argilla, ed in generale per i materiali pastosi in polvere sottilissima), e che in seguito avvenga lentamente la trasformazione della calce in carbonato di calcio per azione dell'anidride carbonica dell'aria, e questo costituirebbe il vero processo della presa.

[1] Traité pratique et thèorique de la composition des mortiers, ciments et gangues à pouzzolanes, par L. J. Vicat (Grenoble, 1856).

Successivamente per opera prima del *Minard* (1), ed in seguito del *Villeneuve* (2) e del *Fuchs* (3), fu enunciata l'ipotesi, che il vero processo dell'indurimento sia dovuto alla formazione di un *carbonato basico* di calcio. *Rivot* e *Chatoney* (4) combattono assolutamente l'esistenza di questo composto basico, e *Wallace* (5) cercò invano nelle malte antiche l'esistenza di un carbonato basico, mentre *Schulatschenko* (6) tentò invano di preparare artificialmente questo composto; ed era naturale che ciò avvenisse, perchè l'esistenza di un carbonato basico di calcio non corrisponde al carattere di questo corpo semplice, che non forma mai con acidi bibasici, dei sali basici.

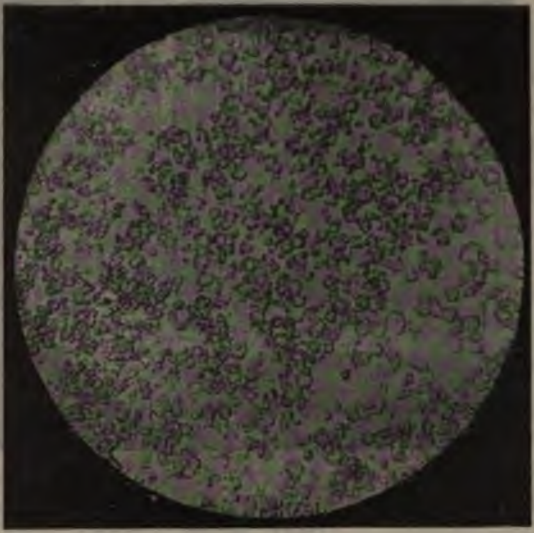


Fig. 1. — Superficie d'acqua di calce dopo 1 minuto.
(Ingr. 800 D)

Il comportamento della malta aerea di fronte alla anidride carbonica venne studiato opportunamente da *Krapp* e *Wolters* (7), i

(1) Minard, Ann de chimie et de phisique, 1823.

(2) Comp. Ren., XXXI, p. 55.

(3) Fuchs, Gesammelte Schriften, München, 1856, p. 97 e 162.

(4) Rivot et Chatoney, Considerations generales de la compositions des mortiers. Paris, 1856, p. 45.

(5) Knapp, Luft-mörtel in Hoffmans - Berichte über die Entwickelung der chem. Indust., pag. 581.

(6) Dingler's Journal, 1872, p. 205.

(7) Knapp und Wolters, Dingler's Journal, 196, p. 344.

quali riconducono il processo della presa alla lenta carbonatazione dell'idrato di calcio e sotto l'influenza dell'anidride carbonica dell'aria, che s'infiltra attraverso i pori della malta; carbonato di calcio poi, che coll'andare del tempo passa da amorfo a cristallino. D'altra parte *Ost* (¹) riscontra nelle parti interne dei muri in Vienna costruiti da più di 300 anni, una quantità rilevante di calce libera ed infatti solo il 10,3 % di anidride carbonica invece del 23,7 %, necessaria per neutralizzare tutta la calce e la magnesia presenti.

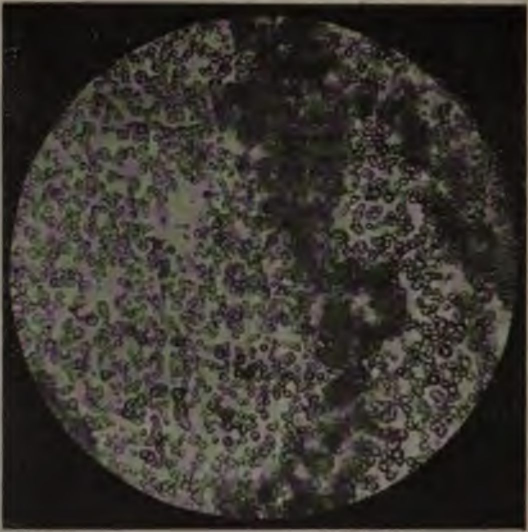


Fig. 2. — Superficie d'acqua di calce dopo 10 minuti. (Ingr. 500 D).

Mottes (²), infine, avendo riscontrato nelle malte antiche la presenza di acido silicico solubile, attribuisce questo fatto alla lenta azione della calce sulla sabbia quarzosa, che entra nella composizione delle malte, mentre *Cramer* (³) lo spiega ammettendo l'impiego di calci debolmente idrauliche, o di pozzolana.

Nelle malte antiche si riscontra infatti una quantità abbastanza rilevante di silicato di calcio, e si ritiene ordinariamente (⁴) che

(¹) Ost, Lehrbuch der Techn. chem. 1890, p. 172.
(²) Mottes W. J. 1884, 16, 716.
(³) Tonindustrie, 1894, 18, p. 296.
(⁴) Enciclopedia chimica del Guareschi. Vol. V, p. 54.

questo sia dovuto alla lenta reazione della silice della sabbia col carbonato di calcio. La quantità di calce combinata con la silice in malte di diverse età, si deduce dal seguente specchio:

Dopo anni	Calce combinata con SiO_2		
1		—	
30	gr.	0.15	per 100
100	»	0,30	»
200	»	0,6-1,2	»
300	»	2,0	»
600	»	2,7	»
1300	»	9,0	»
2000	»	20,0	»

da cui si rileva che realmente coll'andare del tempo una parte della silice reagisce per dare del silicato di calcio.

Da molte esperienze eseguite sull'assorbimento dell'anidride carbonica da parte delle malte, si è dedotto che detto assorbimento. è in una certa relazione coll'andamento dell'essiccamento [1]. La presenza di una quantità troppo forte di acqua, come nelle malte fresche, come pure un essiccamento troppo avanzato, hanno egualmente per effetto di ritardare l'assorbimento dell'anidride carbonica. Ponendo, ad es. una malta fresca in un recipiente chiuso pieno di anidride carbonica, la malta non ne assorbe che una piccola quantità, e molto inferiore a quella che nello stesso tempo può assorbire uno stesso campione della malta, il quale sia lasciato essiccare liberamente all'aria. Se si sospendono d'altra parte, in un vaso pieno di anidride carbonica, dei campioni di malta fresca, dopo 8 giorni si constata che essi sono ancora molli, e che non hanno assorbito che l'1 % di anidride carbonica; ma se si pone in fondo al vaso dell'acido solforico concentrato che favorisce l'evaporazione l'anidride carbonica viene assorbita rapidamente (circa il 14 % in un giorno).

Un'altra esperienza mette in rilievo l'influenza del difetto di acqua. Quando si dissecchi completamente in istufa una malta fresca, si ottiene una massa compatta, ma molto friabile. ed in tale stato la malta non assorbe anidride carbonica e non indurisce.

(1) Duquesnay, Encyclop. chimique, Fremy, I, V, fasc. I, pag. 111.

Io, d'altra parte, ho lasciato in contatto della calce sfiorita in polvere, per 5 mesi, in un recipiente chiuso, con anidride carbonica perfettamente secca. Dopo 5 mesi ho constatato che la quantità di anidride carbonica assorbita non raggiungeva il 0,1 %. *Da tutti questi fatti risulta che l'assorbimento dell'acido carbonico è intimamente collegato alla presenza di una certa quantità di acqua nella malta.*

Per quanto riguarda la presenza della magnesia nella calce, essa riesce in particolar modo dannosa perchè si spegne molto lentamente, e riduce molto la quantità di grassello che una buona

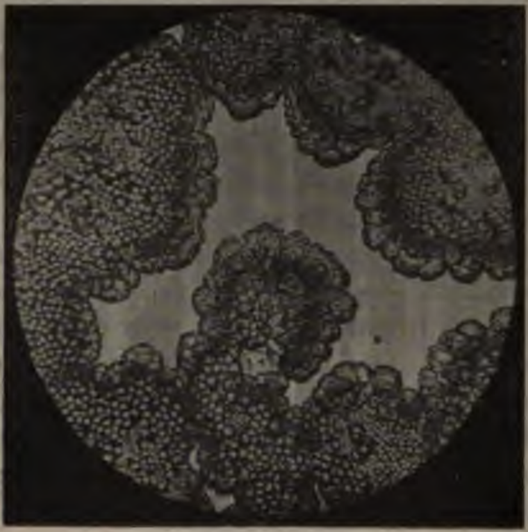


Fig. 3 — Superficie di acqua di calce dopo 6 ore. (Ingr. 500 D).

calce grassa può dare collo spegnimento; è per questo che si prescrive ordinariamente che una calce grassa, per essere impiegata con profitto, non debba contenere più del 5 % di magnesia.

La calce che serve alla fabbricazione delle malte si ottiene mediante cottura ad 800° circa di calcare sufficientemente puro.

Sotto il nome di calcari si comprendono molte varietà di pietre tutte costituite essenzialmente da *calcite* (carbonato di calcio romboedrico), raramente da aragonite (carbonato di calcio trimetrico). Essi possono distinguersi e per la struttura e per l'origine; per

la struttura si hanno calcari *cristallini* e *frammentari*, e anche *massicci* (marmo), *grossolani* (panchina), *schistosi* (calcescisto); per l'origine in *minerali, organici* e *metamorfici*.

Comunemente anche i calcari compatti, cioè non a struttura macrocristallina, osservati in sezione al microscopio, presentano una struttura cristallina, a grani polisintetici di calcite orientati in tutte le direzioni fortemente birifrangenti. Si può assistere in modo molto semplice alla formazione del $CaCO_3$ cristallino. È noto come l'acqua di calce assorba rapidissimamente l'anidride carbonica dell'aria, ricoprendosi ben presto di una pellicola di carbonato di calcio. Osservando al microscopio una superficie pura di acqua di calce, si può assistere alla cristallizzazione del carbonato di calcio.

Fig. 4 — Superficie di acqua di calce dopo 24 ore.
(Ingr. 500 D).

Le fig. 1, 2, 3, 4 e 4-bis, ci rappresentano l'immagine di questo strato superficiale che va formandosi dopo un minuto di contatto con l'aria libera, dopo 10 minuti dopo 6 ore, e dopo 24 ore. Dapprima la soluzione si ricopre di un un velo sottilissimo, come un reticolato monorifrangente, costituito da granellini minutissimi di forma rotonda all'ingrandimento di 800 D. Dopo brevi istanti l'equilibrio fra il reticolato si rompe, uno dei granelli s'ingrossa rapidamente ed assume la forma cristallina caratteristica della cal-

cite, diventa birifrangente, ed attrae colla sua massa tutto all'intorno altri granelli minori che durante il tragitto accrescono a lor volta in modo rapido, riunendosi raggruppandosi, e compenetrandosi, e tali aggruppamenti vanno assumendo le forme più svariate, arboriformi, a nucleo chiuso e formano un reticolato che va sempre più restringendosi, conglobandosi, fino a che dopo poco tempo la superfice del liquido rimane uniformemente ricoperta da questo sistema cristallino che costituisce la comune pellicola apparentemente uniforme e compatta che ricopre la superficie dell'acqua di calce.

Fig. 4-bis. — Superficie d'acqua di calce dopo 24 ore.
Un particolare della precedente.
(Ingr. 980 D)

La calce ha ripreso con ciò la sua forma cristallina, il sistema è ritornato, passando attraverso lo stadio di idrato di calcio, alla sua forma primitiva di $CaCO_3$.

Ora la struttura intima dei calcari, a cristalli compenetrati, la stessa struttura che assume il carbonato di calcio, nel modo con cui abbiamo assistito testè alla sua formazione, ci può dare una spiegazione abbastanza convincente del fatto alquanto curioso per cui la calce viva in zolle, durante lo spegnimento cade spontaneamente in polvere minutissima per l'azione dell'acqua.

Quando noi, mediante l'azione del calore eliminiamo una parte della molecola costituente il cristallo di carbonato di calcio, cioè l'anidride carbonica, i granellini di calce viva provenienti dalla decomposizione dei cristalli precedenti per la stessa disposizione di questi, rimangono praticamente staccati gli uni dagli altri separati da vuoti microscopici, che permettono bensì una certa coerenza della massa, per cui la zolla non si sfascia, ma che stabiliscono ad ogni modo una soluzione di continuità.

Per inaffiamento della calce viva, o per semplice assorbimento dell'umidità atmosferica (e sia in un caso che nell'altro l'acqua può

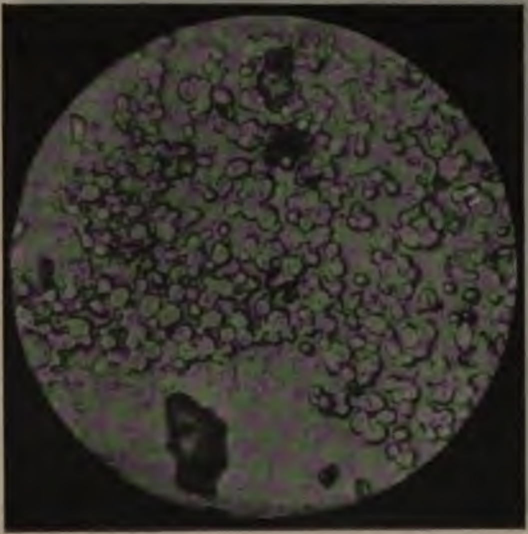


Fig. 5 — Deposito di carbonato di magnesio sul fondo di una soluzione di magnesia. (Ingr. 500 D)

infiltrarsi rapidamente per capillarità attraverso alla massa che è porosa) ciascun granellino di calce s'idrata per conto proprio, e dall'aumento di temperatura che accompagna la reazione, calore questo che rappresenta il primo stadio di rendimento dell'energia consumata durante la cottura del calcare, si provoca una dilatazione della zolla che determina una pressione intermolecolare capace di produrre la disgregazione di tutta la massa in generale, e di ciascun granello in particolare.

La grande differenza di solubilità propria dell'ossido di calcio

e dell'ossido di magnesio, merita di essere presa in seria considerazione per le conseguenze che se ne possono dedurre dal lato costruttivo. Mentre la calce è solubile in proporzione di gr. 1,27 per litro d'acqua a 16° circa, la magnesia invece non è solubile che in rapporto di 1 per 50 mila litri di acqua. Facendo una soluzione di ossido di magnesio in acqua la soluzione manifesta nettamente la reazione alcalina alla fenolftaleina, ma si può conservare indefinitamente senza che si formi alla superficie uno strato di carbonato di magnesia. Infatti 5 centigrammi di magnesia trattata in una bacinella con acqua distillata, e conservata all'aria libera protetta

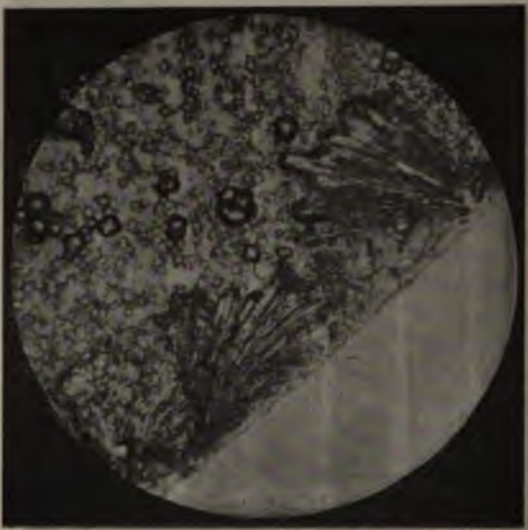


Fig. 6 — Bordo di un deposito di *CaO* da una soluzione evaporata fuori del contatto dell'anidride carbonica. (Ingr. 500 D)

dalla polvere, sostituendo man mano l'acqua che evapora, presenta ancora dopo 5 mesi una reazione nettamente alcalina. Lasciata evaporare la soluzione spontaneamente all'aria si ebbe come residuo sul fondo una piccola quantità di polvere bianca, che, osservata al microscopio (fig. 5) si presentava sotto forma di globuli rotondi isolati, non aderenti gli uni agli altri, di struttura raggiata, birifrangenti, e che davano forte effervescenza con acido cloridrico, sciogliendosi completamente Si trattava dunque di carbonato di magnesio amorfo, ma che si era formato però con molta

difficoltà e che presentava una disposizione ed una struttura ben diverse da quelle che così rapidamente si osservano formarsi nella cristallizzazione del carbonato di calcio.

Mentre poi i cristallini di carbonato di calcio, aderiscono fortemente alle pareti dei recipienti, ai vetrini porta oggetti ecc., e tanta è la loro adesione, da vincere talvolta la coesione stessa del cristallo, in modo da rompersi anzichè staccarsi, questi noduli raggiati di carbonato di magnesio non aderiscono invece in alcun modo al vetro, nè fra loro.

Se d'altra parte noi facciamo evaporare una soluzione di calce

Fig. 6-bis — Bordo di un deposito di CaO evaporata fuori del contatto di CO_2 (Ingr. 800 D)

ed una di magnesia, in un ambiente privo di anidride carbonica per es. sotto una campana con calce sodata ed osserviamo al microscopio il residuo, è molto caratteristica la diversa disposizione che assumono nei due casi in seguito all'evaporazione del solvente l'idrato di calcio (fig. 6 e 6 bis) e quello di magnesio (fig. 7).

La calce presenta lungo i bordi, dove si è sviluppata maggiormente la tensione superficiale, l'aspetto di larghi fasci di filamenti divergenti dal bordo stesso verso l'interno della massa, filamenti debolmente illuminati a luce polarizzata, che si spengono nel senso

della loro lunghezza, e che abbracciano colla loro superficie e collegano insieme i granellini di idrato di calcio che si trovano nell'interno della massa. Il residuo della soluzione di idrato di magnesio, presenta invece nettamente una disposizione a mosaico, una specie di telaio filamentoso, che si presenta sotto forma di tante piastrelle regolari, avvicinate le une alle altre, come si vede nettamente nella figura 7, disposizioue questa che non concorre certo ad un collegamento reciproco delle varie particelle.

Poichè dunque l'assorbimento di anidride carbonica da parte dell'idrato di calcio è strettamente collegato colla presenza del-

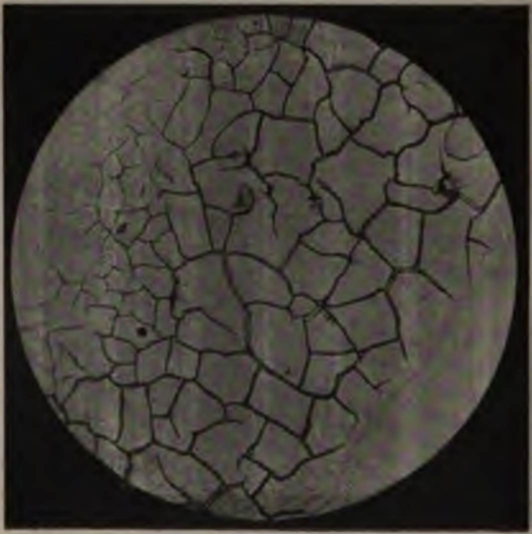


Fig. 7 — Deposito di una soluzione di ossido di magnesia evaporata fuori del contatto di CO_2.
(Ingr. 500 D)

l'acqua, e poichè in qualunque condizione si formi, il carbonato di calcio e nettamente cristallino, si deduce che affinchè la reazione avvenga è necessario che tanto la calce, come l'anidride carbonica si trovino allo stato di soluzione.

In seguito a queste osservazioni preliminari, ho potuto confermare pienamente al microscopio in malte preparate artificialmente con sabbia quarzosa, o calce resa magra col 10 °/₀ di magnesia ad infine su malte antiche, le deduzioni che si potevano *a priori* ricavare dai fatti osservati e delle quali passo tosto a parlare.

Premettiamo che la resistenza di una malta dipende da due fattori essanziali, e cioè della *coesione* dei composti cristallizzati che si formano durante la presa, e dalla aderenza degli stessi sia gli uni cogli altri, sia colla sabbia con cui sono mescolati. L'aderenza dipende principalmente dalla natura dei corpi in contatto e coll'orientazione relativa delle facce di contatto nel caso di corpi cristallizzati, inoltre dall'estensione delle superfici di contatto.

Come è noto la malta aerea risulta da un impasto molle di calce e sabbia. La calce che entra nella composizione della malta, si trova in parte allo stato solido fra i granelli di sabbia, mentre una parte allo stato di soluzione, tende a riempire i pori esistenti nella massa. In contatto dell'aria, l'anidride carbonica di questa viene *disciolta* e fissata rapidamente dall'acqua di calce che si trova alla parte esterna, depositando una pellicola sottile ed uniforme di carbonato di calcio cristallino, il quale aderisce in modo straordinario alla superficie dello strato di malta sottostante. Se queste condizioni rimangono invariate, la presa non procede, perchè lo strato impermeabile, ed insolubile di carbonato di calcio, ricoprendo uniformemente la malta sottostante, impedisce l'accesso ulteriore all'anidride carbonica dell'aria. Ed è questo appunto che spiega il fatto, che sembrava alquanto strano, per cui le malte fresche, conservate in recipiente chiuso in contatto di anidride carbonica, non assorbono che una piccola quantità di anidride carbonica, quanta cioè è necessaria e sufficiente per formare una strato sottilissimo protettore di carbonato di calcio alla superficie. Ma all'aria aperta entra tosto in campo a buon punto un altro fattore importante; cioè l'evaporazione di una parte dell'acqua d'impasto.

L'evaporazione determina una contrazione nella massa della malta, contrazione che ha il vantaggio di riavvicinare le particelle di calce, ma che inoltre trascinando nel suo moto di restringimento la pellicola di carbonato di calcio aderente alla superficie, ne provoca la rottura in più parti, e quindi apre nuove vie all'anidride carbonica dell'aria per agire sull'acqua di calce sottostante che si è frattanto completamente saturata. Fino a tanto che si trova presente una quantità sufficiente di acqua, l'azione dell'anidride carbonica tende a spingersi sempre più verso l'interno, ed in questo caso la reazione viene facilitata, poichè quella parte di acqua che viene man mano messa in libertà mediante la precipitazione del-

l'idrato di calcio disciolto allo stato di carbonato, discioglie nuovamente dell'idrato solido, e rende quindi possibile la successiva azione dell'anidride carbonica dell'aria sulla nuova soluzione di calce.

Non si tratta quindi della formazione di un carbonato basico di calcio, che si formi durante la presa, ma è solamente quella parte di calce, che si può trovare allo stato di soluzione, che reagendo colla anidride carbonica e deponendosi allo stato di carbonato di calcio, aderisce ed abbraccia durante la sua cristallizzazione multiforme le particelle di idrato di calcio rimaste indisciolte.

La contrazione è perciò una circostanza correlativa dell'indurimento delle malte aeree. Questa contrazione presenta però degli inconvenienti. perchè produce delle fessure che tendono a disgregare la massa in molti frammenti separati gli uni dagli altri. Ma a questo inconveniente si rimedia introducendo nelle malte la sabbia che s'oppone all'ampliamento di queste fessure, le localizza e le obbliga a presentarsi sotto forma di vuoti discontinui, che non nuocciono alla solidità dell'insieme.

Se infine la malta si mantiene sufficientemente umida, come nelle fondazioni, e se i granelli di sabbia si trovano sufficientemente vicini l'uno all'altro, la formazione di carbonato di calcio che va procedendo dall'esterno verso l'interno finisce per saldare in un tutto unico l'intera massa.

Ma in generale col procedere della presa, ha luogo anche nella malta una continua evaporazione di acqua. Quella parte di idrato di calcio allo stato di soluzione, che per difetto di anidride carbonica, non può precipitare allo stato di carbonato, per le tensioni capillari sviluppantesi alla superficie di separazione del liquido riunito nei vuoti più stretti, e dell'aria trovantesi nei vuoti più larghi, si deposita allora nel modo veduto alla fig. 6 raggruppando le particelle fra loro, e permettendo alle forze di aderenza manifestarsi.

La presenza della magnesia in una una malta esercita, da quanto ho detto, una influenza nociva nella presa della malta. La piccolissima solubilità della magnesia, fa sì che sia minima la quantita di essa che può disciogliersi nella massa d'acqua presente, e d'altra parte è lentissimo l'assorbimento dell'anidride carbonica, da parte della soluzione stessa. Quindi una calce magra per magnesia, fu presa più lentamente, e si disgrega più facilmente perchè non av-

viene una rapida trasformazione di questa in carbonato, e le varie parti restano disgregate per la interposizione di particelle inattive di magnesia; ne deriva inoltre che il solvente si evapora molto prima che la magnesia si sia trasformata in carbonato, e la massa resta friabile ed incoerente anche per la disposizione speciale che viene ad assumere l'idrato di magnesio deponendosi dalla soluzione.

Da quanto fu detto si deduce anche perchè le malte preparate con difetto di acqua, diventino assai poco solide e resistenti, poichè in questo caso si forma solo una piccola quantità di carbonato di calcio a larghe maglie, che non possiede la forma di uno strato compatto fortemente aderente. Egualmente avviene coll'impiego di una sabbia troppo grossa, perchè negli interstizi molto grandi, già occupati dal liquido, il carbonato di calcio si depone senza aderire in tutti i sensi ai varii granelli.

Un'altra condizione necessaria per una buona presa è la bagnatura preventiva dei mattoni, da mettersi in opera, in quanto che impiegando dei mattoni secchi questi sottraggono per la loro porosità una grande quantità di acqua alla malta, e con ciò viene meno la condizione necessaria per la formazione di uno strato aderente e solido di carbonato di calcio ai mattoni stessi, e la solidità della muratura viene fortemente degradata.

Quando l'acqua è completamente eliminata dalla malta, viene raggiunto il limite estremo del processo chimico della presa, il punto cioè in cui la massa è completamente *morta*. Ed è per questo che anche nelle malte antiche, nell'interno delle murature, in cui l'acido carbonico non ha potuto arrivare prima che l'acqua fosse completamente evaporata, si ritrova ancora della calce libera.

Quanto più lenta quindi è l'evaporazione dell'acqua, e quanto più a lungo dura il processo chimico della presa, e tanto maggiore solidità raggiunge la malta, e si spiega quindi in modo molto semplice come una malta disseccata troppo in fretta specialmente coll'impigo di mattoni non bagnati, non raggiunga una buona solidità, ma si disgreghi fra le dita come una polvere secca ed incoerente.

Circa la esistenza di silicato di calcio nelle malte antiche, io condivido con altri l'opinione, che la formazione di questo anzichè essere dovuta all'azione della calce sulla silice della sabbia, sia invece dovuta ad un processo di decomposizione di sabbie feldspatiche

impiegate nella confezione delle malte. Cio ci spiega anche perchè l'impiego di materiali vulcanici, come trachiti ed in generale dei silicati ricchi in alcali, concorra a dare alle malte aeree molto maggiore resistenza di quelle formate con sola sabbia. Per azione infatti degli agenti atmosferici, e cioè acqua ed anidride carbonica, questi materiali feldspatici subiscono una specie di caolinizzazione per cui la potassa e la soda messe in libertà, danno del silicato potassico solubile, che in presenza di eccesso di calce precipita lentamente il silicato di calcio; e questo processo si può protrarre, fino a quando non cessino le condizioni fondamentali per la sua formazione, fino a quando cioè o tutta la calce sia stata consumata, o la malta si trovi assolutamente allo stato secco e quindi inerte.

Roma, Laboratorio di Chimica applicata della R. Scuola Ingegneri.

Studio microscopico delle malte a pozzolana.

Nota di GINO GALLO.

(*Giunta il 15 maggio 1908*).

« *Involuta latet in alto veritas* ». — Questo motto con cui l'accademico Dr. F. W. Fuchs, ha contraddistinto la sua classica memoria « Ueber die Eigenschaften, Bestandheile und chemische Verbindung der hydraulischen Mörtels » [1] premiata dalla società Olandese di scienze nel 1831, si può in realtà applicare anche al giorno d'oggi alle cognizioni che noi possediamo sullo stato naturale della *pozzolana*, e sulle cause intime che ne determinano la presa quando sia mescolata con calce.

Eppure l'impiego di malte a pozzolana data dall'antichità più remota; 600 anni avanti l'era volgare in Roma già si metteva in opera per importanti lavori, e Seneca Isidoro, Orazio, Plinio, Vitruvio e Sidonio Apollinare [2] vantano il grande potere cemen-

(1) Dingler's Polytec J. T. 49 p., 221.

(2) Namque Dicarchese (antica Pozzuoli) traslatus pulvis arenae.
Infratis solidatur acquis durataque massa
Sustinet advectos peregrino in gurgite campos.
(Sidonio Apollinare)

tante delle malte confezionate con pozzolana; e successivamente attraverso ai secoli, fino quasi ai nostri tempi, si può dire fu la pozzolana (insieme al trass ed al Santorino) l'unico materiale idraulico impiegato nelle costruzioni subacquee. Ma anche dopo la scoperta dei materiali idraulici cementizi artificiali, se ne fu diminuito il consumo, restò invariato l'apprezzamento dell'alto valore idraulico della pozzolana, tanto da essere anche al giorno d'oggi preferita agli altri materiali, in molti lavori a mare sia in Italia che all'estero, perchè è constatato che troppo spesso i cementi non corrispondono alle previsioni, e non assumono, specialmente nei lavori marittimi, quella resistenza di cui sono capaci le malte a pozzolana, e le antichissime costruzioni romane stanno a comprovare che la solidità di queste malte è tale da poter resistere impunemente per tanti secoli alle violenze meccaniche ed all'azione chimica decomponente delle acque del mare.

L'Italia è la terra classica per questi prodotti vulcanici. I migliori e più abbondanti giacimenti sono quelli derivanti nei dintorni di Roma dai Vucani Laziali e Sabatini e nei dintorni di Napoli dai vulcani Flegrei. Ad aumentare la ricchezza di questi depositi, si aggiunsero poi le eruzioni prodotte dagli apparecchi vulcanici Cimini, Vulsini ed Ernici e nella terra di lavoro quello di Roccamonfina, e quello del Volture nell'interno della Basilicata, e forse molti altri apparecchi vulcanici giacciono nascosti sotto depositi posterziarii, poichè frequenti sono i giacimenti di pozzolane nelle terre Umbre, Abruzzesi e Avellinesi, difficili a spiegarsi invocando la sola ragione del trasporto eolico dai centri vulcanici tutt'ora apparenti od attivi accennati più sopra.

Le pozzolane, sebbene costituite tutte essenzialmente di silice, allumina, ossidi di ferro, di calcio, di magnesio, di potassio e di sodio, sono materiali petrograficamente molto complessi, e la cui composizione varia non solo da un centro vulcanico all'altro, ma anche da uno strato all'altro della stessa cava. Mancano finora delle ricerche petrografiche complete sulle nostre pozzolane, e perciò esse restano ancora attualmente delle roccie mal definite e di un significato talvolta un po' vago. In generale esse sono costituite da lapilli vulcanici, in cui si osservano frammenti di scorie, pomici, lave e cristalli di leucite, augite miche, granati, magnetite, pirosseno ecc.

Comunque varii la composizione mineralogica delle pozzolane è necessario ammettere però che in esse deve esistere un *quid* comune a cui è manifestamente dovuta la loro proprietà di far presa sott'acqua, ed è appunto la quantità maggiore o minore di questa parte costituente, non bene definita, quella che determina il maggiore o minore valore tecnico di una pozzolana. Si può prevedere *a priori*, anticipando alcune delle notizie che saranno svolte largamente in seguito, che non si può attribuire in alcun modo la manifestazione idraulica di una pozzolana ai suoi componenti cristallizzati, i quali costituiscono degli individui chimici ben definiti e stabili e che quindi non possono subire per azione della calce che viene impastata colla pozzolana, una decomposizione tale da poter concorrere all'indurimento « alla presa » della malta idraulica.

E sulle cause che determinano la presa delle malte a pozzolana varie ipotesi furono emesse da diversi autori, ipotesi però che finora non si fondano su dei fatti veri constatati con metodi di ricerca speciali; ma che furono dedotte o dalla composizione chimica della pozzolana o dal suo comportamento di fronte a speciali reattivi o infine da analogie coi fatti osservati in altri materiali idraulici artificiali, la cui composizione è abbastanza definita e costante almeno tecnicamente parlando. È per questo appunto che le ipotesi emesse sulla presa delle pozzolane, vanno di pari passo con quelle esposte da eminenti sperimentatori sulla presa dei materiali idraulici artificiali.

L'Ingegnere inglese Smeaton [1] nel 1796 fu il primo, che segnalò la presenza di *argilla* nei calcari capaci di fornire, in seguito a cottura, un prodotto che fa presa sott'acqua; e questa osservazione fu il punto di partenza di un gran numero di ricerche, aventi per iscopo di determinare la funzione esercitata dai diversi elementi, che entrano nella composizione delle malte idrauliche, nel fenomeno della presa: questione questa molto delicata, e sulla quale sperimentatori di grande valore vanno esponendo anche al giorno d'oggi opinioni del tutto diverse.

Nel 1813 il Collet-Descotils [2] attribuisce solamente alla presenza della silice, la proprietà caratteristica dei materiali idraulici

[1] Bibl. Brit. An. 1796, pag. 268.
[2] Ann. des Mines t. 34, p. 308.

mentre il Vicat nel 1818 ([1]) insiste nel richiamare l'attenzione anche sull'allumina. Come è noto, è a questo ingegnere che è dovuta la massima parte delle nostre conoscenze teoriche e sperimentali sulle malte. Egli ha esteso le sue vedute a tutti gli impasti idraulici, ed affermò che la presa di essi era dovuta all'azione chimica che gli elementi della malta (silice, allumina, calce) esercitano gli uni sugli altri. Secondo lui quanto più le combinazioni casuali di calce e pozzolana, si avvicinano a proporzioni definite (ancora ignote) e maggior durezza acquista la massa. Ma il Iohn ([2]) contrariamente al Vicat, sostiene invece che la presa delle malte a pozzolana, non sia dovuto ad alcuna azione chimica, ma solo ad un assorbimento della calce da parte della massa *porosa* dalla pozzolana. Berthier ([3]) pure ammettendo la stessa ipotesi dell'Iohn per la presa delle malte a pozzolana, ritiene col Vicat, che la presa dei materiali idraulici artificiali sia veramente dovuta ad un composto chimico della silice colla calce.

Dopo il Berthier, il suo successore al posto di professore di docimastica alla Scuola delle miniere, Rivot ([4]) fece sull'argomento delle ricerche insieme all'Ing. Chatoney dalle quali egli credette di poter concludere che si formino durante la cottura dei cementi i due composti $SiO_2.2CaO$, e $Al_2O_3,3CaO$, e la presa risulterebbe, come per il gesso, dalla semplice idratazione dei due corpi per formare cioè i composti $SiO_2 2CaO.6H_2O$ e $Al_2O_3 3CaO.6H_2O$.

Secondo Rivot poi deve esistere una differenza essenziale fra le malte di cementi, e quelle di pozzolana. In quelle infatti il silicato e l'alluminato sono stati prodotti per via secca e la loro idratazione, al momento della messa in opera, ne determina la presa, mentre che nelle malte a pozzolana, il silicato e l'alluminato idrato, si formano intieramente per via umida, *per azione della calce grassa sul silicato multiplo che costituisce la pozzolana.* La teoria svolta da Rivot, non è però che una semplice ipotesi, che deve il suo successo più al nome del suo autore, che alle prove sperimentali sulle quali essa si fonda.

([1]) Recherches experimentales sur les mortiers (Ann. des. Min. I Serie, T. 7, p. 445).
([2]) Sur la chaux e les mortiers (Ann. de Chim. e phys, Serie 1, t. 19, p. 15)
([3]) Ann. des Min. 1822, I Serie, t. 8, p. 483.
([4]) Ann. des Min. 5 Serie, t. 9 pag. 505.

L'argomento fu studiato a fondo del Fremy [1] nel 1865, e questi in seguito ai suoi numerosi esperimenti venne alla conclusione che l'idraulicità non fosse solo dovuta ad un fenomeno di idratazione, che ricorda la presa del gesso, come appare dalle teorie di Vicat e di Rivot, ma bensì essenzialmente a due azioni chimiche, e cioè all'idratazione degli alluminati di calcio, che sono i principali agenti idraulici dei cementi, e ad una azione pozzolanica mediante cui l'idrato di calcio si combina direttamente coi silicati di alluminio, per dare dei composti molto stabili.

Questi fatti sono interessantissimi per se stessi, ed è impossibile non tenerne conto per uno studio dei prodotti idraulici; solamente il Fremy non ha provato se tali reazioni siano le uniche che si producono nei cementi e nelle malte a pozzolana, e nemmeno se queste si verifichino nei cementi, avendo egli operato sempre sopra miscugli artificiali di silice e calce, allumina e calce.

Secondo il Michäelis [2], le pozzolane, il trass, il santorino, sarebbero prodotti vulcanici, che hanno subìto l'azione dei vapori di acido cloridrico, ed in seguito quella dell'acqua, per cui venne eliminata la maggior parte delle basi, lasciando della silice solubile, capace di regire colla calce per determinare la presa.

Combatte inoltre l'idea di Feichtinger [3], secondo cui la presa dei materiali idraulici, sarebbe semplicemente dovuta ad un assorbimento di anidride carbonica da parte della calce libera, la quale passa lentamente allo stato di carbonato; e finalmente nota come pur ritenendo che la presa sia dovuta alla formazione di silicato di calcio, mai però gli è riuscito di constatare la presenza di tale composto allo stato cristallino.

Landrin [4], nel 1882, afferma dapprima che la presa dei prodotti idraulici è dovuta unicamente a quella ch'egli chiama *silice idraulica*, ottenuta decomponendo con un acido un silicato alcalino, silice, questa, che, impastata con calce, fa presa sott'acqua, e ritiene che essa si trovi allo stato libero sotto una modificazione speciale in tutti i composti idraulici, e nelle pozzolane.

(1) Recherches chimiq. sur les ciments hydrauliques. (Ann. d. Chim. e phys. Serie 4, t. 7, pag. 69).

(2) Ueber der Portland Cement. Jour. für prakt. Chem. t. 100, 257.

(3) Dingler's Jour. t. 171, p. 433.

(4) Compt-Rend. t. 96, p. 156, 841 e 1229.

Successivamente però ritiene che la presa delle pozzolane, sia dovuta ad uno spostamento lento delle basi combinate colla silice idraulica per azione della calce. E studiando infine, la quantità di calce assorbita da differenti qualità di silici, poste a contatto con una soluzione di calce, viene alla conclusione che presso a poco tutte tendono ad assorbire una quantità di calce, corrispondente al composto $3SiO_2, 4\,CaO$, composto a cui egli dà il nome di pouzzoportland, e che sarabbe l'elemento costituente dei materiali idraulici. Avendo poi preparato artificialmentente questo composto per fusione, in seguito all'osservazione che esso faceva presa nell'acqua per intervento dell'anidride carbonica, giunge alla conclusione che l'acido carbonico è un fattore indispensabile della presa, e il solo che determina l'indurimento definitivo.

Infine, M. Merce on [1] ha proposto una teoria tutta sua particolare, attribuendo gli indurimenti ad una essiccazione dell'argilla, sotto l'influenza del calore svolto per idratazione della calce.

Largo contributo di osservazioni sui materiali cementizi artificiali, fu portato nel 1887 per opera di Le Chatelier [2], il quale si prefisse di studiare le reazioni chimiche che accadono sia durante la cottura del materiale, che durante l'indurimento, ed ebbe poi l'idea geniale di servirsi, in questi studi, del microscopio, che gli fu di ausilio fecondo.

Con tal mezzo egli ha studiato alcuni silicati preparati artificialmente per fusione, e cioè un metasilicato di calcio $CaO\ SiO_2$, analogo alla Wollastonite, un silicato bicalcico $SiO_2, 2CaO$ che si riduce facilmente in polvere, ed ambedue non fanno presa sott'acqua, ed infine un silicato tricalcico $SiO_2\ 3\ CaO$, esistente nei cementi, ma non ben definito, e che tende a scomporsi per eliminazione di un eccesso di calce. Secondo le vedute di Le Chatelier, sarebbe quest'ultimo il principale elemento di idraulicità di un cemento. Per azione di acqua esso si scinderebbe in calce libera e silicato idrato cristallizzato di calcio della formula $SiO_2 Ca\,O, 2.5 H_2O$, secondo la reazione $3\ CaO.SiO_2\ Ac = CaO.SiO_2, 2.5 H_2O + 2 Ca(OH)_2$. Avendo però cercato di ottenere questo composto per via umida, e cioè per azione di calce, sopra silice idrata, egli trovò che la com-

[1] Association francais. Grenoble, 1885.

[2] Recherches experimentales sur la constitution ecc. Ann. des min. S. 8, t. 11, p. 345.

posizione del prodotto che si ottiene non è ben definita, ciò che spiega le varie formule attribuite al composto da Berthier, Rivot e Landrin; infatti esso cede all'acqua della calce e della silice, fino ad acere della silice pura, mentre l precipitato non cristallizza. Accanto a questi silicati avrebbero un'importanza secondaria gli alluminati di calcio, di cui avrebbero azione idraulica il bicalcio e tricalcio; questi idratandosi formerebbero delle soluzioni soprasature, da cui precipiterebbero allo stato cristallino. Egli ha esteso quindi il suo studio sul cemento Portland allo stato anidro e dopo idratazione, e dall'insieme dei suoi studi egli si credette autorizzato a concludere che la presa del cemento Portland sia dovuta alla idratazione del silicato tricalcico per dare $SiO_2CaO2.5H_2O$, e dell'alluminato tricalcico, per dare $Al_2O_3.4CaO,12H_2O$.

Törnebohm [1], applicando esso pure il microscopio allo studio dei cementi idrati, conferma in generale le osservazioni del Le Chatelier, con qualche modificazione sulla costituzione del cemento idrato. In questo egli ammette la presenza di quattro minerali essenziali ai quali assegna il nome e la composizione seguente:

Alite $x(3CaO, SiO_2) + 9CaO, Al_2O_3$;
Belite $x(2CaO, SiO_2) + 3CaO, Al_2O_3$;
Celite $3\,Ca(FeAl)_2O_3, 2SiO_2$;
Felite . . . .

ed inoltre di un residuo vetroso. Nell'atto della solidificazione di un cemento è l'*alite* il solo elemento attivo, ed essa pure è solo attaccata alla superficie perchè per azione dell'acqua si origina una sostanza gelatinosa, che avvolgendone i grani, può impedire una ulteriore decomposizione; di qui la necessità della polverizzazione minuta del cemento.

Zulkowschi [2] ritiene che un cemento risulti da una miscela di calce caustica finamente divisa con un silicato basico (*idraulite*), il quale colla calce sotto l'azione dell'acqua determina la presa. Anche Rebuffat [3], Meyer [4] ed altri si occupano della costituzione e presa dei cementi: ed infine il Michaëlis [5] ammette, come il John

(1) Thonindustrie Zeitung, 1897, p. 1148.
(2) Thonindustrie Zeitung, 1898, p. 285.
(3) Gazz. chim. ital., T. 28, p. 209.
(4) Baumat. 1901, p. 141.
(5) Thonindustrie Zeitung, 1901, p. 2084.

ed il Landrin [1], che il solo elemento idraulico di tutti i prodotti idraulici artificiali e naturali sia la *silice*, che comportandosi come un corpo colloide, gonfia per azione della calce, ed assorbendo acqua fa deporre in se stessa della calce, fatto, questo, che determina l'indurimento nello stesso modo che la pelle animale fissa nei suoi pori il tannino, e per questo si solidifica e diventa capace di resistenza.

Il rapido cenno riassuntivo delle varie teorie esposte sulla costituzione e sulla presa nei materiali idraulici, ci fa vedere che disparate rimangono ancora le opinioni in proposito, e mette in evidenza d'altra parte le grandi difficoltà che presenta questo studio. Ed insisto su questo punto per giustificare la pubblicazione di questo mio lavoro, col quale io non ho affatto la pretesa di aver risolto completamente il problema di cui sto per occuparmi; ma solamente, m'interessa di portare a conoscenza una serie di fatti, che potranno servire di materiale utile per stabilire un giorno la teoria completa delle malte idrauliche.

***

In seguito ad uno studio microscopico da me iniziato sulla presa delle malte aeree, allo scopo di verificare come realmente si comportasse la calce durante l'indurimento, e l'azione dannosa esercitata su quella dalla presenza della magesia [2], ho concepito l'idea di applicare lo stesso mezzo di indagine anche allo studio delle malte pozzolaniche, sulle quali, anche dopo le osservazioni microscopiche iniziate con felice risultato, sui cementi Portland da Le Chatelier, Törnebohm, Feret, Clifford, Richardson non erano mai state finora eseguite delle ricerche di tal genere.

A tale scopo ho scelto un certo numero di pozzolane il cui valore idraulico era praticamente noto e perchè sanzionato da lunghi anni nella loro applicazione, e perchè desunto dai saggi meccanici su di esse eseguiti in vari laboratori, ed infine alcune sostanze inerti.

I materiali sottoposti allo studio furono i seguenti:

I. Pozzolana rossa di S. Paolo: località *Tre Fontane*, a km. 5 e mezzo da Porta San Paolo — del gruppo vulcanico Laziale.

(1) Loc. cit.
(2) V. Ann. Soc. Ing. Arch., 1908, N. 4-5.

II. Pozzolana rossa di *Pratolungo*. a km. 10 da Porta S. Lorenzo, sulla via Tiburtina — del gruppo vulcanico Laziale.

III. Pozzolana di *Bacoli*, a circa km. 8 e mezzo a S-O da Pozzuoli, ed a km. 1 e mezzo da Bacoli: esercita dalla ditta Bernabò ed appartenente al gruppo vulcanico dei Campi Flegrei.

IV. Pozzolana di color grigio della cava Portella, presso la Stazione di Goriano, sulla linea Roma-Sulmona,

V. Pozzolana di Torre del Greco, a km. 13 e 300 metri da Napoli, e nota col nome di *Bassano* — del gruppo vulcanico Vesuviano.

VI. Cenere del Vesuvio dell'eruzione del 1878.

VII. Santorino.

VIII. Argilla di Messina.

IX. Terra vegetale.

La composizione chimica percentuale di questi materiali si deduce dalla seguente tabella:

Per 100.

PROVENIENZA	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O e sost. non dosate	CO_2	AUTORE
S. Paolo.	45,50	15,12	12,05	—	9,33	3,59	3,78	2,15	8,45	—	Prof. Cavazzi
Pratolungo.	46,24	19,26	11,18	—	9,82	2,84	2,66	2 77	6,10	—	Dott. Agostinelli
Bacoli	64,71	20,03	4,98	—	4,39	0,96	1,77	3,07	0,09	—	Laboratorio Ferrovie
Portella.	48,58	32,72	9,63	—	7,16	—	0,74		1,17	—	»
Bassano.	47,10	21,90	8,01	—	9,91	1,56	2 56	6.01	2,21	-	Prof. Rebuffat
Vesuvio.	48,45	17,81	3,49	3,35	12,09	3,02	5,46	5,01	0,60	—	Giorgis e Gallo
Santorino	64,34	10,88	6,44	—	3,62	2,77	6.05	4,83	1,50	—	Theil. Polit. Vienna
Argilla di Messina. . . .	41,80	12,42	5,05	—	18,76	2,29	—	—	—	16,81	Gallo

Dall'analisi chimica non si possono trarre come è noto delle conclusioni sulle proprietà dei prodotti pozzolanici, perchè essa varia fra limiti piuttosto larghi sia per le pozzolane riconosciute ormai come ottime, sia per quelle che hanno un mediocre valore idraulico, come quella di Bassano, o addirittura nullo come la cenere del Vesuvio e l'argilla.

Se però noi sottoponiamo all'osservazione microscopica una sezione sottile di ciascuno di questi materiali, risulta tosto evidente una differenza essenziale tra la costituzione delle pozzolane note come buone, e quelle che hanno un valore mediocre o nullo. Le fig. 1, 2, 3, 4, 5, 6, ci danno un'idea della loro diversa costituzione.

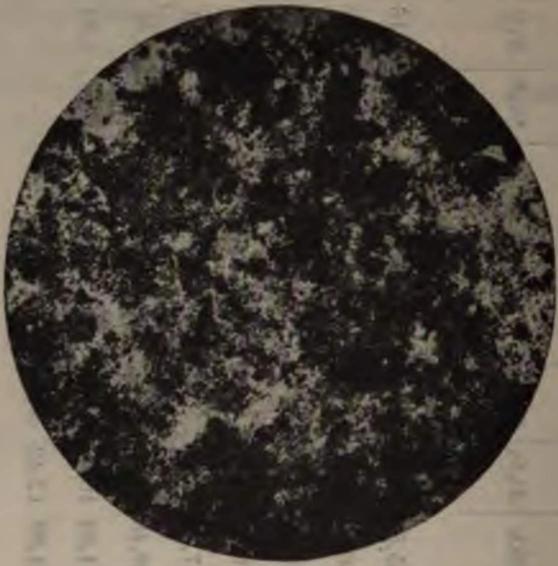


Fig. 1 — Pozzolana di S. Paolo. Ingr. 300-D

Infatti, la pozzolana di S. Paolo di Roma, e quella di Pratolungo, sono costituite quasi essenzialmente di una massa granulosa, amorfa, indizio di una profonda alterazione, inattiva alla luce polarizzata, e qua e là solo qualche cristallino di leucite, di augite e di mica. Invece la pozzolana di Bassano, e la cenere del Vesuvio hanno una composizione del tutto diversa ed essenzialmente cristallina. I frammenti maggiori mostrano elementi di due tempi di consolidazione, con pirosseni, leuciti, scarsi plagioclasi e rare olivine nel primo tempo, e leucite, pirosseno, plagioclasio nel secondo

tempo (cristalli prodotti durante il consolidamento della parte che avvolgeva gli elementi intratellurici e che si solidificò dopo l'uscita dal cratere). Tutti questi elementi sono mischiati a prodotti d'alterazione opachi più o meno abbondanti e provenienti da piccole lamelle di mica nera. Nella pozzolana di Bacoli poi prevalgono leuciti con inclusioni simmetriche, poche augiti, qualche grossa lamella di mica alterata di prima consolidazione, e piccole lamelle abbondanti di seconda consolidazione, oltre a pirosse o verde, e qualche olivina cerchiata di nero.

Il Santorino (fig. 6) si presenta in massima parte costituito di una parte granulosa, amorfa, senza alcuna azione sulla luce pola-

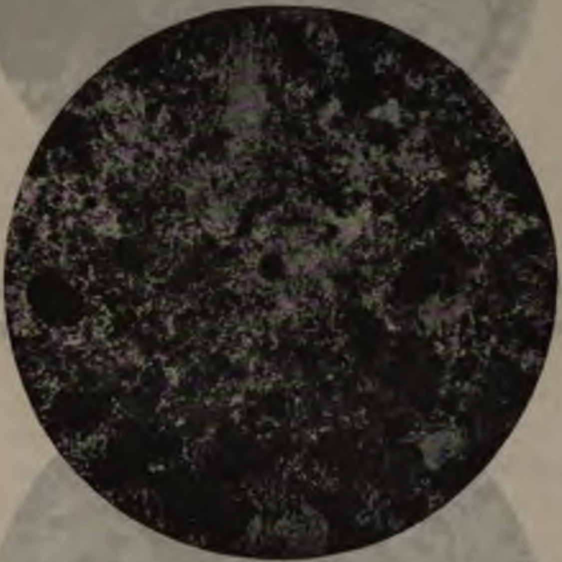


Fig. 2 Pozzolana di Pratolungo. Ingr. 330-D.

rizzata, e mescolata però con pomice ed ossidiane, e con frammenti di cristalli di feldspato, di quarzo, di pirosseno e detriti di lava. A questo proposito è interessante ricordare come l'Ing. Edoardo Heider nella sua opera: *Der Bau der vereigniten Slip-und Trocken- Docks in neuen Arsenalen der Osterreichischen Lloyd in Trieste*, sia riuscito mediante levigazione con acqua a separare dal santorino tre parti differenti, e cioè I circa $^1/_5$ di parte leggera che galleggia sull'acqua, o sostituita da pietra pomice. II circa $^3/_5$ di una polvere fine grigio lucente, III $^1/_5$ di una sabbia minuta,

per la massima parte nera e talvolta rossa o gialla composta specialmente di ossidiana nelle sue varie forme. Orbene mentre la

Fig. 3 — Pozzolana di Bassano Ingr. 300-D

prima e l'ultima parte impastate con calce non fanno presa affatto sott'acqna, la seconda parte invece, che è appunto quella che al

Fig. 4 — Cenere del Vesuvio. Ingr. 300-D.

microscopio appare granulosa ed amorfa acquista il massimo di resistenza, e dalle analisi di Feichtinger risulta che, mentre la

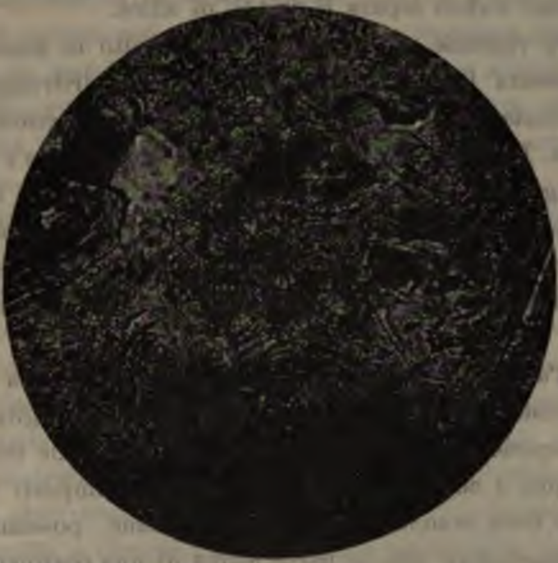


Fig. 5 — Pozzolana di Bacoli. Ingr. 300-D.

composizione elementare delle singole parti non differisce molto, è molto diverso invece il loro comportamento di fronte ad una

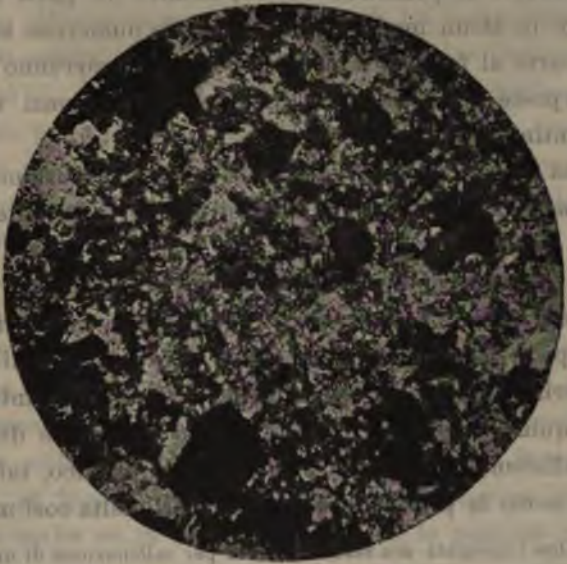


Fig. 6 — Santorino. Ingr. 300-D.

soluzione concentrata di idrato sodico, poichè mentre la prima parte abbandona il 5,2 % di silice, e la III, 3,4 % dalla parte granulosa invece l'idrato sodico separa il 28,4 % di silice.

La terra vegetale pur essendo di un aspetto in genere polverulento presenta invece numerosissimi punti birifrangenti, e la massa manifesta anche a luce polarizzata una colorazione intensamente rossa. La birifrangenza poi diviene abbondante e di grande intensità bagnando la sezione con acqua; si osservano allora dei noduli cristallini, non ben definiti, con cristalli interposti di vario colore e dimensione, in mezzo a qualche massa fioccosa, che in alcuni punti costituisce, il nocciolo interno degli aggruppamenti cristallini.

Infine l'argilla presenta un aspetto molto simile alla terra, con numerosi cristalli di calcite, insieme a plagioclasi, augite e mica.

Dalle esperienze di Heider e dalle cognizioni che noi già possediamo sopra il comportamento dei diversi composti cristallini che entrano nella composizione delle pozzolane, possiamo quindi senz'altro concludere, che la parte attiva di una pozzolana si deve attribuire unicamente alla massa granulosa ed amorfa che in essa è contenuta, ed è quindi naturale che il valore idraulico di una pozzolana sarà proporzionale alla quantità relativa di questa, che entra a costituire la pozzolana stessa, mentre le parti cristalline non possono in alcun modo, come è noto da numerose esperienze, prendere, parte al fenomeno della presa, ma rimarranno semplicemente interposte nella malta indurita, stabilendo anzi una soluzione di continuità della massa.

Si tratta ora di stabilire qual'è la vera costituzione chimica di questa parte amorfa, e come essa si comporti durante la presa in contatto colla calce.

A tale scopo furono confezionate coi vari materiali sottilissimamente polverizzati in mortaio di agata, delle malte in proporzione di 1 p. in peso di calce spenta in polvere, [1] e di 3 p. delle varie polveri. Il miscuglio venne prima rimescolato intimamente a secco, e quindi impastato a poco a poco con acqua distillata in quantità sufficiente per ottenere un impasto plastico, tale da agglomerarsi sotto la pressione della mano. La malta così manipolata

(1) La calce impiegata era stata ottenuta per calcinazione di un carbonato di calcio purissimo.

veniva quindi foggiata a forma di cilindretto della lunghezza di circa 10 cent. e del diametro di 1 cent. I cilindretti vennero conservati dapprima in ambiente umido all'aria, protetti dalla polvere per 2 giorni, poi immersi, per 2 ore in acqua distillata, per eliminare la massima parte d'aria interclusa, e quindi introdotti in un tubo graduato, mantenuto verticale chiuso ad un'estremità, pieno di acqua distillata, e capovolto sopra una bacinella contenente pure acqua distillata.

Dai masselli cosí ottenuti venivano prelevate successivamente delle sezioni sottili di 3 in 3 giorni nel primo mese e poi di 10 in 10 giorni. Le sezioni si ottenevano staccando dal massello un piccolo disco e ricavando poi dal disco la sezione sottile, avendo l'avvertenza di corrodere il disco su tutte e due le faccie, in modo che la sezione veniva a rappresentare la parte intermedia limitata ai bordi dalla superficie primitiva del massello. Le osservazioni vennero protratte per otto mesi, e sussidiate poi contemporaneamente da altre osservazioni e saggi che avevano lo scopo di estendere lo studio a diversi particolari, o a confermare mediante ricerche opportune i diversi fatti intravveduti, od osservati, e dei quali verremo occupandoci man mano se ne presenterà l'occasione.

Tutte le malte confezionate nel modo testè descritto, presentano tosto all'osservazione microscopica, un bordo nettamente cristallino di calcite (fig. 7), il cui spessore piccolissimo e non superiore ad $^1/_{10}$ di mm. rimane presso a poco costante coll'andare del tempo, per le buone pozzolane. Questo strato superficiale di carbonato di calcio uniforme e compatto che aderisce fortemente alla malta sottostante (come ebbi occasione di far notare nel mio precedente studio sulle malte aeree) si forma, come nelle malte aeree, subito dopo che è stata confezionata la malta, all'aria, durante il periodo di prosciugamento. Esso presenta il grande vantaggio di proteggere la massa della malta da un rapido succedersi dell'acqua nell'interno, fatto questo che porterebbe di conseguenza che la calce verrebbe successivamente disciolta ed asportata, specialmente nelle costruzioni in cui l'acqua si trova in continuo movimento, ed inoltre esso permette che avvengano lentamente in seno alla malta ed in presenza dell'acqua, le reazioni che determinano la presa.

Ben tosto però le buone pozzolane si staccano nettamente dalle pozzolane cattive ed inerti, perchè i granellini della parte amorfa, che sono dapprima a contorni netti e precisi, vanno separando tutto intorno dei filamenti e dei fiocchi, che s'infiltrano lentamente come barbe di radici attraverso i granellini circostanti (¹). La parte fioccosa che ne deriva resta in parte rossastra per presenza di ferro (fig. 10), e successivamente assume verso l'estremità un aspetto decisamente bianco, per cui i granellini perdendo man mano il loro aspetto appaiono come avvolti da una nebulosa bianco rossastra. La massa fioccosa, va assumendo nell'insieme l'aspetto di un denso reticolato. Questo fatto non si osserva, ripeto, per es.

Fig. 7 — Bordo di carbonato di calcio in una malta a pozzolana. Ingr. 800-*D*.

nella cenere del Vesuvio, nè nella terra vegetale, ma in grado limitatissimo nella pozzolana di Bassano, mentre, come era naturale, tutte le parti cristalline che entrano nella composizione dei varii materiali, conservano i loro contorni netti e distinti.

(¹) Che le pozzolane rigonfino per azione di acqua di calce era stato già notato dal Vicat, dal Feret ed ultimamente dal prof. Giorgis, col quale, dietro suo invito, abbiamo intrapreso uno studio completo su questa parte fioccosa ottenuta per azione della calce e che speriamo possa condurci a risultati concreti.

Allo scopo di poter meglio assistere alla formazione di questi fiocchi e seguirne passo passo lo sviluppo, ho trattato i diversi materiali, finamente polverizzati, nelle stesse proporzioni già riportate, con calce sfiorita, entro a vetrino porta oggetti, munito di una concavità. Il miscuglio in quantità minima, veniva introdotto nella piccola cavità; si riempiva questa di acqua distillata, e poi si sigillava il tutto con vetrino copri oggetti, evitando che vi rimanessero incluse bolle d'aria. In queste condizioni oltre ad osservare benissimo il lento diffondersi dei fiocchi della pozzolana ho potuto constatare che anche la calce idratandosi, va assumendo un aspetto fioccoso, a forma di grappolo, in modo cioè da pre-

Fig. 8. — Cristalli di alluminato di calcio in una malta a pozzolana. Ingr. 500-*D*.

sentare l'aspetto di piccolissimi granellini, riuniti fra loro da tenuissimi filamenti. I fiocchi della pozzolana e della calce s'intersecano in tutti i sensi, ed aumentano di volume, in modo che per le buone pozzolane, la cavità viene completamente riempita [1].

[1] A questo proposito voglio accennare ad un fatto che ebbi occasione di osservare spesso in questi trattamenti di polveri diverse con acqua al microscopio, voglio dire del movimento browniano. Com'è noto, il Brown (*) ha

(*) Brown, Pogg. An., 1828, t. XIV, p, 294.

Questo processo di rigonfiamento della parte granulosa della pozzolana per azione della calce ci fa ricordare che questa è una proprietà peculiare della silice e dell'allumina, qualora si trovino in certe modificazioni allotropiche. È noto infatti dalle esperienze di Le Chatelier [1], sulle quali dovrò intrattenermi più avanti, che trattando una soluzione di silice colloidale con un eccesso di acqua di calce si forma un precipitato così voluminoso che 1 g. di questo occupa circa il volume di due litri. Inoltre dalle esperienze del Michaëlis [2] si deduce che per azione dell'acqua di calce sulla silice e sull'allumina queste si gonfiano formando dei composti idrati straordinariamente ricchi in acqua, e che disseccati mediante compressione possono contenere ancora 48 molecole d'acqua nel caso della silice, e 58 molecole di acqua nel caso dell'allumina. Se dunque i granelli di pozzolana tendono a diffondersi in fiocchi e se inoltre quando si trovano allo stato libero e non compressi in

---

scoperto per il primo che allorquando delle particelle solide tenuissime, piccolissime sono sospese in un liquido, esse presenteno un curioso fenomeno di movimento ben visibile al microscopio. Ogni particella solida sembra muoversi indipendentemente da quelle vicine, è un formicolio, una trepidazione generale. I movimenti sono irregolari, le singole particelle compiono anche dei giri sopra se stesse; ed il movimento è tanto più vivace, quanto più piccole sono le particelle. Molto si è discorso su questo fenomeno, in cui dal Brown si volle riconoscere il movimento proprio delle molecole della sostanza solida sospesa, dal Wiener [*] quello proprio delle molecole del liquido reso visibile dalle particelle in sospensione, ma la maggior parte degli scienziati ritengono che i movimenti siano causati da correnti che si stabiliscono nei liquidi, e rese manifeste dal movimento delle particelle solide.

Io ho osservato sempre questi vivacissimi movimenti browniani ed ogni qualvolta ho trattato con acqua sia le polveri di pozzolane, sia la calce in polvere. Ma mentre però questo movimento si osserva allorquando le due polveri pozzolana e calce sono separate, quando invece le due polveri sono mescolate, s'inizia per un istante il movimento browniano, ma cessa quasi immediatamente, perchè i granelli della pozzolana e quelli di calce benchè *sospesi* nel liquido, si esercitano scambievolmente una forza attrattiva, che annulla il reciproco movimento. Non solo, ma mentre la pozzolana manifesta il suo movimento con qualunque liquido per es. anche con acido cloridrico, quando invece nel liquido acquoso, contenente i granellini di pozzolana in movimento, si aggiunge semplicemehte dell'*acqua di calce*, i movimenti vanno sensibilmente diminuendo di intensità, fino a cessare dopo qualche tempo.

(1) Loc. cit.

(2) Loc. cit.

(*) Ann. d. Phys. chem., 1863, F. 68, p. 79.

massa, come nel caso del vetrino concavo, tendono ad aumentare di volume, è ovvio ritenere che la silice e l'allumina entrino per la massima parte a costituire la parte amorfa, e nello stesso tempo attiva della pozzolana. Se inoltre questo rigonfiamento si manifesta tosto, e raggiunge il suo massimo in breve volger di tempo (circa 20 giorni) è anche questo un fatto da tener presente, per poter avere un criterio sulla costituzione della pozzolana.

Quando invece la pozzolana e la calce sono impastate insieme e compresse, data la grande tenuità dei fiocchi che vanno man mano formandosi, allora non si manifesta l'aumento di volume, in quanto che questi fiocchi diffondendosi successivamente per progressiva idratazione, vanno semplicemente a riempire il posto occupato prima dall'acqua, che essi assorbono, ma nello stesso tempo rendono la massa straordinariamente compatta-

Ed una prova di questa compattezza che va assumendo la malta noi l'abbiamo nel fatto che fino a tanto che dura questo processo peculiare di rigonfiamento, le ultime particelle di aria che potevano ancora rimanere incluse per aderenza nella malta, vengono spostate; ed infatti io ho detto in principio, che i masselli di pozzolana furono dapprima conservati all'aria, poi immersi in acqua per circa due ore, e quindi introdotti in un tubo graduato ripieno d'acqua mantenuto verticale. Or bene fin tanto che dura questo processo, la malta va successivamente separando delle bollicine d'aria e questo svolgimento cessa quando il rigonfiamento abbia raggiunto il suo massimo, ciò che si è anche potuto constatare per altra vie, come vedremo trattando dei saggi tecnici delle pozzolane. La quantità d'aria che si separa partendo da quantità uguali di pozzolana, ed operando nelle identiche condizioni, non può naturalmente darci un affidamento sicuro, ma sta in una certa relazione coll'entità del rigonfiamento e quindi colla bontà della pozzolana.

E poichè questi fiocchi vanno aumentando, essi si suddividono in modo, che il reticolato osservato in principio, va facendosi sempre più fitto; i filamenti percorrono attraverso le parti inattive della pozzolana una via tortuosa, e dal distacco e dall'incontro successivo, ne risulta nell'insieme una struttura quasi cellulare (fig. 10 e 10 *bis*), che abbraccia nel suo interno i granelli di calce e di pozzolana indecomposta struttura questa che è veramente caratteristica per tutte le buone pozzolane.

Tutto questo si osserva nello spazio di un mese circa. In questo frattempo la pozzolana di Bassano, l'argilla, la terra vegetale,

Fig. 9. — Cristalli di alluminato di calcio preparati artificialmente.
Ingr. 400-*D.*

la cenere del Vesuvio, che avevano comunicato all'acqua una reazione costantemente alcalina resa manifesta dalla soluzione di fe-

Fig. 10. — Struttura cellulare di una malta a pozzolana.
Ingr. 300-*D.*

nolftaleina, si erano completamente spappolate e disgregate, senza che la polvere osservata al microscopio avesse naturalmente subìto alcuna modificazione, mentre la calce, che si separava alla superficie del liquido, passava successivamente a carbonato di calcio.

Procedendo nell'esame delle malte che erano rimaste coerenti, dopo due mesi circa dall'impasto cominciarono ad intravvedersi da prima molto indecisamente dei punti cristallini, degli aghi leggermente birifrangenti divergenti da un punto centrale in modo da formare delle sferoliti; man mano gli aghi si riunivano alle loro estremità formando una lamina, l'insieme assumeva una forma

Fig. 10-*bis*. — Struttura cellulare di una malta a pozzolana.
Ingr. 500-*D*.

di un piccolo fiore con molti petali; ed infine si manifestava decisamente la forma cristallina visibile nella fig. n. 8.

Si trattava di tante lamine sottilissime, sovrapposte e ruotate di qualche grado l'una rispetto all'altra, contenenti spesso delle inclusioni irregolari dei fiocchi primitivi, di forma perfettamente esagonale, con un angolo di 120°, inattive alla luce polarizzata nella direzione dell'asse ottico, ed attive nelle altre direzioni. Simili cristalli si poterono constatare di forma bellissima e perfet-

tamente completi, nel trattamento delle pozzolane in vetrino concavo, dove non essendo la massa compressa e costipata, i cristalli avevano lo spazio libero per formarsi e completarsi per la maggiore mobilità delle particelle reagenti.

Restava ora a decidere la costituzione di questi primi cristalli che venivano successivamente formandosi nelle varie pozzolane, e nelle quali si presentavano più o meno rapidamente, di dimensioni pure diverse, e cioè piccoli, per es., per la pozzolana di Goriano e di Bacoli più grandi per quelle di S. Paolo e di Pratolungo, ma il cui sistema cristallino e comportamento ottico, erano sempre gli stessi. Sottoposti all'azione dei vari reattivi sotto il microscopio, i cristalli si comportano nel seguente modo:

Con soluzione concentrata di idrato sodico vengono in breve tempo intaccati e si separano contemporaneamente dei granellini insolubili, molto probabilmente di calce. Si decompongono lentamente anche con acqua sola, separando dei fiocchetti gelatinosi. Con acido cloridrico si disciolgono lentamente senza svolgere gas, e separano dei granellini che vanno successivamente sciogliendosi. Una soluzione di cloruro ammonico, li attacca con separazione di fiocchetti gelatinosi. Questi caratteri erano sufficienti per poter stabilire che si trattava di un composto cristallino di calce, con silice, o con allumina oppure con tutte e due. Non potendo naturalmente procedere alla separazione ed all'analisi di questi cristalli dalla malta, cercai di prepararli artificialmente, guidato dall'osservazione, che essi andavano formandosi a spese della massa fiaccosa, costituita dunque di silice e di allumina.

Già Le Chatelier (1) ha preparato un silicato idrato di calcio per azione di acqua di calce sulla silice colloidale. Ottenne così un precipitato abbondante e fioccoso che per lavaggio però cedeva della calce, fino ad ottenere un residuo di silice pura. Di più anche dopo un contatto di sei mesi con acqua di calce, il precipitato rimaneva costantemente fioccoso; questo silicato sebbene Le Chatelier gli attribuisca per analogia col silicato di bario la composizione SiO_2, CaO, Acq; ha però una composizione variabile secondo il momento a cui si arresta il lavaggio. Lo stesso Le Chatelier ha preparato inoltre un alluminato di calcio idrato trattando la solu-

(1) Loc. cit.

zione di un *alluminato anidro* con acqua di calce; il precipitato così ottenuto osservato al microscopio risulta formato da numerosi aghi saldati intorno ad un punto centrale, in modo da formare degli aggruppamenti sferici simili a quelli che si osservano nella cristallizzazione di tutte le soluzioni sature. L'alluminato così ottenuto si decomponeva anch'esso con lavaggio, e dalla media di varie analisi eseguite egli gli assegna la formula $Al_2O_3, 4CaO, 12H_2O$.

Io cominciai col trattare: 1° una soluzione di un silicato alcalino con acqua di calce; 2° una soluzione di un alluminato alcalino con acqua di calce; 3° miscuglio di silicato od alluminato con acqua di calce. Nel I caso dopo qualche tempo va formandosi un intorbidamento, che aumenta di giorno in giorno fino a diventare un precipitato abbondante, che rimane costantemente fioccoso. Nel II caso, il precipitato attenuto presenta tutti i caratteri osservati da Le Chatelier. Nel III caso si hanno i fenomeni risultati dall'insieme dei due primi casi. In nessuno di questi trattamenti io avevo potuto ottenere i cristalli osservati nella pozzolana Se non che ripensando al comportamento dei cristalli stessi con idrato sodico, arguii che l'alcale che doveva mettersi in libertà per doppia decomposizione fra il silicato o l'alluminato alcalino e l'idrato di calcio, doveva esercitare un'azione decompositrice, o per lo meno ritardatrice sulla formazione del composto cristallino; ragione per cui venni alla conclusione di trattare come fece il Le Chatelier, silice gelatinosa con acqua di calce, ed a differenza di Le Chatelier, allumina gelatinosa con acqua di calce ed infine il miscuglio delle due, pure con acqua di calce. A tale scopo separai con cloruro ammonico silice gelatinosa da una soluzione di silicato alcalino; mediante cloruro ammonico ed ammoniaca precipitai l'idrato di alluminio da una soluzione di nitrato di alluminio; i due precipitati gelatinosi lavati a lungo alla pompa, vennero trattati in due bottiglie a tappo a smeriglio, e separatamente con una soluzione satura di calce (0,127 %) che veniva di tanto in tanto sostituita con soluzione fresca, ed in una terza bottiglia introdussi il miscuglio di silice ed allumina insieme ad acqua di calce. Le bottiglie venivano spesso sottoposte ad agitazione a mano.

Infine volli fare un quarto saggio trattando allumina gelatinosa con una piccola quantità di idrato di magnesio, e in presenza di acqua.

I precipitati venivano giorno per giorno sottoposti all'osservazione microscopica, mentre che su una parte aliquota del liquido si procedeva alla titolazione con acido cloridrico $^{N}/_{10}$ per misurare la quantità di calce assorbita.

Il precipitato di silice gelatinosa, pure assorbendo della calce dalla soluzione, si manifestò subito di un aspetto fioccoso a struttura nettamente cellulare (fig. 11), perfettamente uguale a quella constatata nella massa fioccosa della pozzolana.

Questa struttura della silice gelatinosa era stata già osservata da Rohland ([1]) alla quale egli attribuisce la proprietà della silice

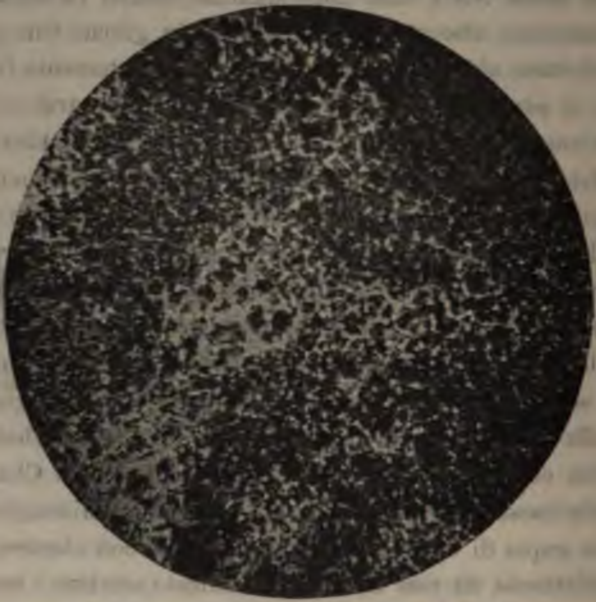


Fig. 11. — Struttura di silice gelatinosa.
Ingr. 500-*D*.

e di altri corpi colloidi simili di fissare delle sostanze solide; e intanto esso si mantiene tuttora inalterato anche dopo 4 mesi dal trattamento.

L'allumina gelatinosa invece, pure presentando in principio un aspetto fioccoso va assumendo lentamente una forma cristallina, visibile dopo 6 o 7 giorni anche ad occhio, in forma di lamelle tenuissime, che nell'insieme, agitando il liquido presentano dei riflessi come

([1]) Rohland, Ueber die Absorptionfähigkeit der hydrate des Siliciums, Alluminiums und Eisens Zeits. f. anorg. chem. B 56, p. 46.

la seta. Seguendo al microscopio questa cristallizzazione, si osserva che si formano da prima degli aghi che si dispongono in fiocchi intorno ad un punto centrale, per dar luogo a delle sferoliti analoghe a quelle osservate da Le Chatelier per l'alluminato di calcio. Se non chè a poco a poco gli aghi si riuniscono alla loro estremità, acquistano dei contorni netti e precisi, e danno luogo alla formazione di laminette e sagonali, sovrapposte, e caratteristiche, aventi l'identica forma e l'identico comportamento ottico dei cristalli osservati nelle pozzolane (vedi fig. 9).

Questi primi cristalli nelle pozzolane erano dunque costituiti

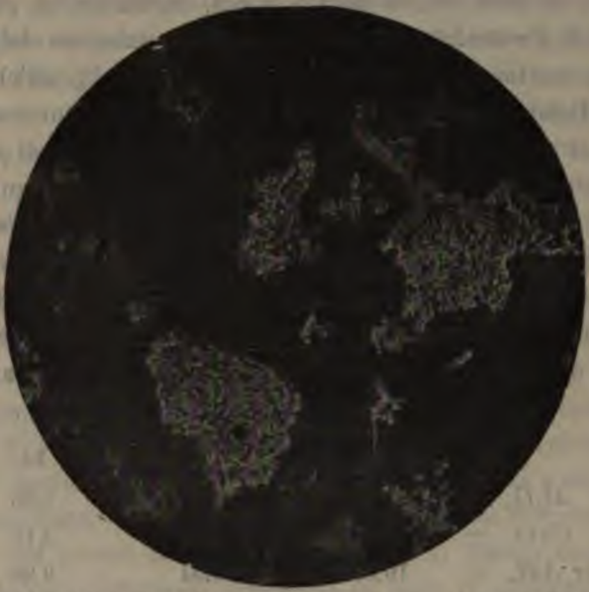


Fig. 12. — Cristallini di idrato di calcio nell'interno della struttura cellulare. Ingr. 800-*D*.

di alluminato di calcio, e siccome io l'avevo nel saggio a parte, perfettamente puro ho potuto sottometterlo all'analisi. Però quest'ultima non si presenta così semplice come a prima vista sembrerebbe. In primo luogo la filtrazione, anche alla pompa avviene lentissimamente, perchè le particelle tenuissime entrando nei pori del filtro lo rendono tosto quasi impermeabile, e d'altra parte il tempo richiesto per la filtrazione fa sì che gran parte dell'acqua di calce assorbe avidamente l'anidride carbonica dell'aria trasformandosi in carbonato. Di più questi cristalli sono stabili solo in presenza di acqua

di calce, e con l'acqua sola si decompongono, analogamente a quanto ha osservato il Le Chatelier; e l'aver questi trovato per tale composto approssimativamente la formola $Al_2O_3, 4\,CaO . 12\,H_2O$ dipende molto probabilmente dal fatto che il precipitato conteneva un eccesso di calce. Dopo varii tentativi sono riuscito all'analisi, procedendo nel seguente modo:

Il precipitato veniva semplicemente raccolto su filtro, senza procedere al lavaggio, quindi lasciato per un'ora all'aria, in modo da permettere la trasformazione completa della calce libera in carbonato, e infine veniva asciugato fra carta da filtro sotto la pressa. Il residuo asciutto veniva pesato, e poi, mediante un piccolo apparecchio di Fresenius, sottoposto alla determinazione dell'anidride carbonica, trattandolo con acido cloridrico al 10 %, all'ebollizione, che è sufficiente per la soluzione completa dell'alluminato. Dalla quantità di anidride carbonica deducevo la quantità di calce corrispondente che si trovava allo stato di carbonato e quindi nella soluzione cloridrica, procedendo alla determinazione dell'allumina e della calce, detraevo da quest'ultima la quantità che si doveva trovare allo stato di carbonato. L'acqua veniva dedotta per differenza.

Tre analisi eseguite in questo modo, mi diedero un percentuale tale, che, diviso per i rispettivi pesi molecolari, conduce ai seguenti risultati:

	I.	II.	III.
Al_2O_3 =	1.15	1.12	1.20
CaO =	2.91	3.07	3.15
H_2O per diff. =	10.06	10.51	9.98

Dai risultati di queste analisi, io mi credo autorizzato di attribuire al composto che si forma nella presa delle pozzolane, la formula $Al_2O_3, 3\,CaO, 10\,H_2O$.

A questo proposito è opportuno notare che il Candlot (1), diversamente dal Le Chatelier, ha potuto dimostrare che uno dei fattori della presa dei cementi è la formazione di un alluminato di calcio della formula $Al_2O_3, 3CaO + xH_2O$, il quale si forma per idratazione diretta dell'alluminato tricalcico anidro, e non per addizione di calce, come riteneva il Le Chatelier.

(1) Chaux et ciments, p. 241.

Io ho trovato, dunque, in accordo col Candlot (facendo astrazione dalla quantità d'acqua. da questo non determinata) la formula Al_2O_3, 3 CaO, 10 H_2O; e poichè il Le Chatelier attribuisce a questo alluminato una forma cristallina diversa da quella da me osservata, e che è invece simile a quella che si ha nell'inizio della cristallizzazione, ciò può essere dovuto o al diverso modo di operare nella preparazione, o al non avere protratto sufficientemente l'osservazione microscopica del precipitato.

A complemento di queste osservazioni aggiungo che anche nel trattamento di allumina gelatinosa con idrato di magnesio, si vanno formando lentissimamente alcuni cristalli isomorfi con quelli dell'alluminato di calcio. Però la presenza di questi cristalli non comincia a manifestarsi che dopo un mese circa dal contatto, è ciò deve stare in istretta relazione colla minore solubilità della magnesia in confronto della calce; poichè infatti mentre la calce è solubile nel rapporto di 1 p. in 760 parti di acqua, la magnesia invece non è solubile che nel rapporto di 1 in 50 mila parti di acqua, per cui la quantità di quest'ultima, che può rimanere disciolta e reagire coll'allumina solubile per cristallizzare insieme, è minima rispetto alla calce, e di qui la lentezza di formazione dei cristalli.

Procedendo nell'esame delle malte che erano rimaste coerenti in seno all'acqua, e che avevano fatto buona presa, si osserva che dopo un periodo di tempo che varia da 4 a 7 mesi, a seconda delle varie pozzolane, entro alla tessitura della massa fioccosa, e precisamente nei piccoli pori lasciati da questa, vanno dopositandosi *dei cristallini aghiformi, orientati in tutte le direzioni, leggermente birifrangenti, e che si spengono alla luce polarizzata in direzione della loro lunghezza* (Fig. 10 *bis* e 12). Questi cristalli sono stati lo scoglio contro il quale si è venuta svolgendo per parecchio tempo tutta la mia attività, senza, lo dico fin d'ora, aver potuto decidere con sicurezza la loro esatta composizione. A dire il vero, questi cristalli presentano una grande analogia con quelli che il Le Chatelier osserva durante la presa dei cementi, ed ai quali egli assegnò, *senza averlo in alcun modo comprovato*, la formula: SiO_2, CaO, $2.5H_2O$; ma intanto egli nel trattamento della silice colloidale con acqua di calce, non aveva mai potuto ottenere la formazione di cristalli simili, anzi la massa restava ancora, dopo

6 mesi, completamente fioccosa ed amorfa; ed inoltre, come dissi già, essa si decomponeva per lavaggio, separando la calce, e lasciando un residuo di silice pura. E nelle varie preparazioni da me conservate da ormai quattro mesi, di silicato alcalino con acqua di calce, e di silice, gelatinosa con acqua di calce, pure presentando esse un aspetto fioccoso, ed una caratteristica struttura cellulare, non ancora mi venne fatto di constatare la presenza di cristalli simili.

Frattanto io cercavo di confermare sopra malte antiche e recenti le osservazioni fatte fin qui. Le mie ricerche si estesero specialmente sopra una malta di pozzolana messa in opera nel porto di Livorno nell'anno 1854, ed ho prelevato diverse sezioni da un blocco salpato da quella dalla profondita di 5 m. sotto il livello medio del mare, il 22 marzo 1907; in queste sezioni ho sempre constatato la presenza di cristalli di alluminato di calcio, ed inoltre molto manifestamente la struttura caratteristica cellulare, tappezzata nelle cavità dei cristallini in parola. Le sezioni che riporto nel testo, si riferiscono appunto a questa malta.

La massa, coi cristallini, sottoposta a diversi reattivi, si comporta nel seguente modo. Una soluzione diluita di idrato potassico è senza azione; una soluzione concentrata intacca e disgrega dopo qualche tempo la massa fioccosa, mentre lascia pressochè inalterati i cristallini birifrangenti. Separando la soluzione alcalina, trattandola con una goccia di acido cloridrico, e riscaldando debolissimamente sopra una lampada ad incandescenza, si separano dei fiocchetti di silice. Molto probabilmente questa silice non entrava nella costituzione dei cristallini, una volta che questi hanno conservata la loro forma pressochè uguale, e non hanno perduto la loro birifrangenza. L'acido cloridrico, ed anche l'acido acetico diluiti disgregano completamente i cristallini, in tempo relativamente breve lasciando intatta la struttura generale. Questa solubilità però non è completa, e rimangono indietro dei granellini piccolissimi, che non è possibile definire esattamente. Una soluzione di cloruro ammonico disgrega ugualmente i cristallini, i quali perdono la loro birifrangenza, e nello stesso tempo si svolgono delle bollicine gassose minutissime che potrebbero essere di ammoniaca.

L'analogia di comportamento ottico osservato per questi cristalli, con quelli che io avevo constatato nel mio precedente lavoro

sulle malte aeree, sopra il residuo dell'evaporazione di una soluzione di calce fuori del contatto dell'anidride carbonica (Fig. 13 e 14), mi portarono a ritenere che si trattasse solamente di idrato di

Ingr. 500-*D*.

Ingr. 500-*D*.

Figg. 13 e 14. — Bordo di un deposito di calce da una soluzione evaporata fuori del contatto dell'anidride carbonica.

calcio cristallizzato. Il comportamento di fronte ai reattivi vari, è pure approssimativamente lo stesso, soltanto che mentre nel caso

della calce questi cristallini erano tutti orientati nello stesso senso e cioè dal bordo ove si manifesta maggiormente la tensione superficiale, verso l'interno della massa, nel caso invece della pozzolana essi si trovano orientati in tutti i sensi nell'interno dei noduli formati dalla massa fioccosa.

È vero però che la disposizione diversa nei due casi può trovare una spiegazione sufficiente nel seguente fatto; e cioè mentre nel caso della calce la tensione superficiale si manifesta in una sola direzione dal bordo verso l'interno, nel caso invece di questi noduli contenenti la soluzione di calce, questa cede la sua acqua alla silice e nel momento di deporsi allo stato cristallino, la tensione capillare si manifesta pressochè con eguale intensità in tutte le direzioni, per cui i cristallini si trovano orientati diversamente e si intersecano in tutti i sensi. Di più fu constatato da molti che le malte a pozzolana antiche, anche di 1000 anni e più contengono all'interno della calce libera che viene attribuita al fatto che la presa non è ancora completata. Io propenderei quindi, ma con riserva, e fino a prova contraria, a ritenere questi cristallini costituiti puramente di idrato di calcio cristallizzato ed in tal caso concorderei, in questa seconda parte, coll'ipotesi intravveduta dal Chevreul, Fremy, ed emessa dal Michaelis (1) secondo cui la presa delle pozzolane sarebbe puramente dovuta ad un fenomeno fisico di attrazione capillare della calce da parte della silice e dell'allumina, nello stesso modo che la pelle animale depone il tannino in se stessa, e per questo si solidifica e diventa capace di resistenza.

Riassumendo i risultati esposti fino a questo punto, si può dire che la presa delle malte a pozzolana va spiegata nel seguente modo:

« L'acqua di calce che entra nella composizione delle malte a « pozzolana provoca l'idratazione della silice e dell'allumina idrau- « liche rigonfiandole in modo che queste vengono a riempire tutto « lo spazio occupato prima dall'acqua e dall'aria, dando luogo alla « formazione di una massa impermeabile che concorre fortemente « alla resistenza della malta. Successivamente si forma dell'allu- « minato di calcio solubile, che trovandosi in presenza di un eccesso « di calce ed in soluzione soprasatura precipita e cristallizza allo

(1) Loc. cit.

« stato di $Al_2O_3 3CaO.10H_2O$; e nella sua cristallizzazione collega « insieme le varie particelle che entrano a formare le inclusion « dei cristalli. Questo è il primo periodo della presa. Le superfici « limiti poi fra la parte fioccosa ed i vuoti da questa lasciati, sono « le sedi di tensioni capillari, per cui la silice attrae la calce nei « suoi pori, e dà luogo alla formazione di noduli, entro ai quali « la calce cedendo lentamente la sua acqua di idratazione, cristal- « lizza allo stato di monoidrato di calcio, determinando un'ade- « renza completa delle varie parti fra di loro, in modo che la « massa si trasforma in un tutto resistente e compatto, anche se « non si formano fra la silice e la calce dei composti chimici de- « finiti, ma solo dei miscugli variabili. E' questo il secondo pe- « riodo della presa, mentre che tutti questi fenomeni si manife- « stano tranquillamente nell'interno della malta mantenuta umida « e protetta all'esterno da uno strato insolubile di carbonato di « calcio ».

La presa delle pozzolane, rientra dunque, in parte, nel campo generale della formazione di una soluzione soprasatura che caratterizza la presa dei corpi che induriscono sott'acqua; in parte invece essa è dovuta ad un fonomeno puramente fisico di rigonfiamento. Quanto più rapidamente la pozzolana raggiunge il suo massimo di rigonfiamento, quindi, e quanto maggiore è quest'ultimo, tanto migliore sarà la presa, poichè la malta diventando impermeabile all'acqua non è sottoposta all'azione nociva che questa può esercitare, e con tanto maggiore danno, quanto più rapida è la sua sostituzione nell'interno della malta stessa.

Ed è con questo, d'altra parte, che si spiega il processo lento della presa delle malte a pozzolana. La silice infatti non può assorbire più di una certa quantità di calce; l'eccesso di questa cristallizza in gran parte formando un deposito di idrato cristallizzato ed anche amorfo. Non si esclude però che fra la silice e la calce così intimamente mescolate non possa determinarsi una reazione chimica tale da dar luogo a dei composti definiti, benchè la formazione di tali composti non sia stata finora confermata dai fatti.

*
* *

Contemporaneamente alle ricerche microscopiche testè descritte, ho proceduto sulle diverse pozzolane a dei saggi analitici di con-

fronto, i quali avevano piuttosto lo scopo di confermare le osservazioni fatte al microscopio, e convalidare le deduzioni che si possono trarre sulla genesi e sulla costituzione di questi materiali, anzichè quello di determinare veramente il valore tecnico delle pozzolane stesse.

Come è noto però i saggi tecnici che si applicano attualmente per giudicare del valore idraulico di una pozzolana, saggi di cui si sono largamente occupati e si occupano tuttora le associazioni nazionali ed internazionali per gli studi sui materiali da costruzione, sono insufficienti per dare in un tempo relativamente breve un indizio sicuro sul valore tecnico di tali materiali e sarebbe quindi oltremodo desiderabile che un saggio chimico o fisico potesse risolvere praticamente il problema. Già in un precedente lavoro in collaborazione col Prof. Giorgis ([1]) noi esponevamo una serie di esperienze da cui si deduce che la variazione della conducibilità elettrica di una malta a pozzolana, sta in una certa relazione coll'andamento della presa. Il metodo ha fornito de risultati soddisfacenti specialmente per riconoscere le sofisticazioni eventuali della pozzolana con terra vegetale, però essendo le misure di un'estrema delicatezza, esse sono troppo fortemente influenzate da circostanze accidentali che molto spesso sfuggono all'osservazione. I saggi che danno la maggiore attendibilità sono tuttora quelli meccanici, purchè si esperimenti in condizioni ben determinate e costanti, e si protraggono le prove per circa due anni.

Un saggio chimico dunque che ci potesse permettere la determinazione della parte attiva di una pozzolana, sarebbe sufficiente per risolvere il problema. Ma pur troppo ancora siamo lontani da questa soluzione.

Il Feret ([2]) ritiene che il processo più logico per dosare il potere pozzolanico sia quello di determinare in condizioni di esperienze ben definite, la proporzione di calce tolta all'acqua di calce da un peso determinato di pozzolana in polvere fine. È questo l'antico metodo già proposto dal Vicat, e che conserva ancora al giorno d'oggi tutto il suo valore, nonostante che numerose ricerche eseguite a

([1]) Giorgis e Gallo, Gazz. chim. ital., Vol. 36, 1906, p. 137.

([2]) Comunic. pres. dev. le Congres. int. des Methodes d'essais, 1901, P. 2, p. 102.

questo scopo dai Prof. Giorgis ed Alvisi (1) abbiano dimostrato che la quantità di calce assorbita sia troppo piccola, richieda un tempo troppo lungo e venga falsata dalla presenza di materiali estranei, sofisticanti, come la terra vegetale. Allo scopo di avere dei risultati più concludenti il Manzella (2) propone di diminuire la quantità di pozzolana messa a reagire, o di aumentare la quantità di acqua di calce, condizione questa che era già stata applicata da Landrin (3) nello studio della quantità di calce assorbita da diverse silici idrauliche, dall'acqua di calce, impiegando cioè 3 centigrammi di silice per 100 cc. di acqua di calce, e dal Feret e dal Zamboni (4) che operavano su gr. 0,75 di pozzolana con 150 cc. di acqua di calce.

Alla stregua delle cognizioni acquisite sulla presa delle malte a pozzolana, io credo che, anzichè attribuire questo maggiore assorbimento di calce da parte della pozzolana nelle condizioni suesposte, ad una conseguenza della legge di azione di massa sulla velocità di reazione come fa il Manzella, questo assorbimento sia semplicemente dovuto alla presenza di un eccesso di calce in confronto della quantità di pozzolana impiegata, per cui la silice e l'allumina come vedemmo possono assorbire e fissare (o fisicamente come per la silice o chimicamente come per l'allumina) una certa quantità di calce solo quando questa sia presente in eccesso. D'altra parte l'acqua stessa non satura in calce, esercita un'azione decomponente sull'alluminato di calcio già formato, ed infine il rigonfiamento dovuto all'idratazione della silice e dell'allumina raggiunge il suo massimo solo quando si trovi in presenza di acqua di calce satura, come tosto vedremo.

Allo scopo di poter avere una misura ed un confronto dell'aumento di volume osservato al microscopio nel trattamento della polvere di pozzolana con acqua di calce in vetrino chiuso, io sono ricorso all'impiego di cilindretti graduati, della capacità di 50 cc. del diametro interno di 2 cm. e dell'altezza di 20 cm. graduati in metà di cc e chiusi a tappo a smeriglio. Anche il Feret (5) si era

(1) Gazz. chim. ital., V. 30, p. I, 1900.
(2) Gazz. chim. ital., V. 36, p. 113.
(3) Comp. Rend., T. 96, p. 841.
(4) Baum., 1903, p. 141.
(5) Loc. cit.

occupato di misurare in mm. l'altezza dei fiocchi che andavano formandosi nel contatto della pozzolana con acqua di calce in vasi comuni; ma non ha tenuto conto di alcuni fatti che sono essenziali per raggiungere il massimo aumento di volume, quali per es. l'impiego di acqua di calce completamente satura.

Gr. 1 dei materiali sottoposti all'osservazione microscopica, polverizzati minutissimamente, e setacciati per setaccio di 4000 maglie per cm², venivano introdotti in cilindretti simili, perfettamente asciutti, e quindi trattati con 50 cc. di acqua di calce, contenente gr. 1,27 di CaO per litro e chiusi ermeticamente. I cilindretti venivano di tanto in tanto agitati a mano, ed ogni giorno dopo un'ora di riposo dall'ultima agitazione, si leggeva il volume raggiunto dalla massa.

Ogni due giorni poi si prelevavano mediante una pipetta 25 cc. del liquido limpido sovrastante e si sostituivano con altri 25 cc. di acqua di calce satura, mentre che nella parte prelevata si procedeva alla determinazione del titolo di calce con soluzione di acido cloridrico $^{N}/_{10}$ in presenza di giallo di metile.

L'aumento di volume che si verificò coi singoli materiali in un periodo di tempo di 30 giorni è reso evidente dall'andamento delle curve riportate nella tavola I, ed ottenuti riportando sulle ordinate i volumi, e sulle ascisse i tempi. Dall'esame di queste curve si rileva che le buone pozzolane iniziano subito la loro idratazione raggiungendo il massimo di volume (che è, per es., dieci volte maggiore di quello iniziale per la S. Paolo), dopo un periodo di tempo che si può ritenere in media eguale a 20 giorni circa: dopo quest'epoca anche cambiando l'acqua di calce ripetutamente, il volume tende a rimanere sensibilmente costante, ed anzi, ciò che non fu riportato sulla tavola, dopo due mesi e più tende a diminuire, come si verifica anche nei dati del Feret, senza che questi però lo avesse rilevato.

Io credo che la diminuzione lenta di volume dopo raggiunto il massimo, si colleghi colla cristallizzazione e formazione dell'alluminato di calcio, che viene naturalmente ad occupare un volume minore. E l'osservazione microscopica dei fiocchi dimostra appunto, dopo quest'epoca la presenza abbondante di cristalli di alluminato di calcio.

Se invece di sostituire ogni due giorni l'acqua di calce con

nuova soluzione satura, si lasciano i diversi materiali in contatto colla stessa acqua di calce, il rigonfiamento che si inizia in principio non raggiunge mai il limite massimo che si ha rinnovando di tanto in tanto la soluzione di calce.

È interessante poi verificare, come i singoli aumenti di volume, siano in relazione col valore tecnico delle pozzolane note; così l'argilla, la pozzolana di Bassano, la terra vegetale e la cenere del Vesuvio che hanno un valore idraulico minimo o nullo, si spostano poco da una retta parallela all'asse delle ascisse. La pozzolana di Bacoli si comporterebbe a questo saggio come inferiore a tutte le

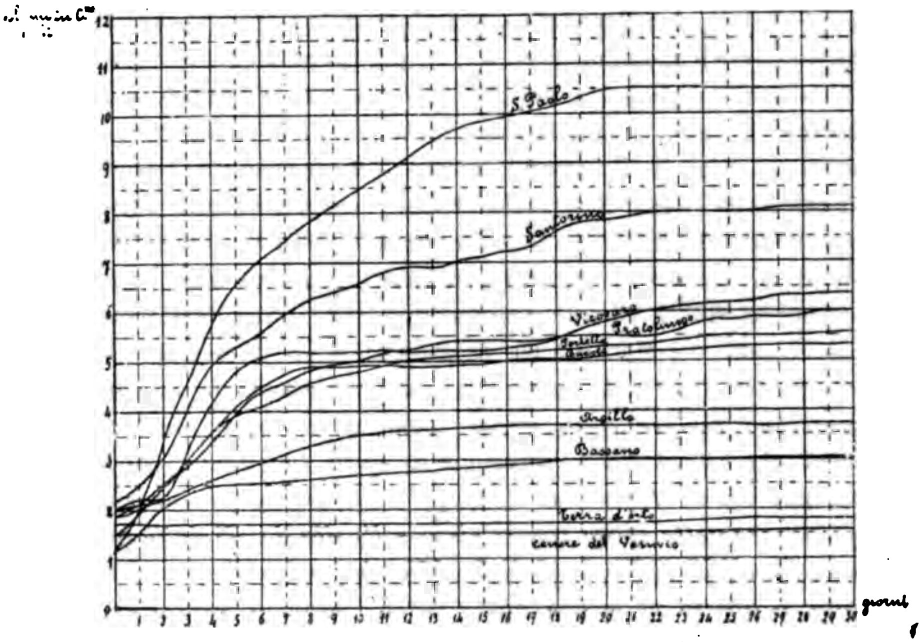


Tavola I.

pozzolane romane, e questa conseguenza si può dedurre anche dalla osservazione microscopica della pozzolana che è in massima parte cristallina.

La quantità di calce assorbita successivamente dalle varie pozzolane di 8 in 8 giorni rimane presso a poco costante nelle diverse determinazioni e per il periodo di tempo preso in considerazione; e precisamente per ciascuna di esse la quantità si aggira intorno ai seguenti numeri.

CaO assorbita da 100 gr.	
S. Paolo	2,52
Pratolungo	2,26
Santorino	2,38
Portella	1,82
Bacoli	1,68
Bassano	0,75
Cenere Vesuvio . .	0,12

quantità queste che stanno strettamente in relazione coll'aumento di volume osservato.

Per l'argilla si nota che non si ha un rapido rigonfiamento come per le buone pozzolane, ma questo è graduale e progressivo fino a raggiungere il massimo di cc. 3,7. Di più la quantità di ossido di calcio assorbita è di 1,4 % nei primi giorni, mentre il titolo della soluzione di calce rimane costante in seguito. Per la terra vegetale benchè non si abbia affatto aumento di volume, la quantità di di calce che viene fissata è di 2,78 % nei primi tempi superiore cioè alle migliori pozzolane come avevano osservato già il Giorgis ed Alvisi (1), però la quantità di calce fissata va man mano diminuendo, fino a diventare nulla dopo pochi giorni, conforme alle osservazioni del Manzella (2). *Se dunque invece di eseguire il noto saggio del Vicat nelle condizioni solite lasciando in contatto la pozzolana sempre colla stessa acqua di calce, si rinnova, nel modo che ho esposto la soluzione di calce, la quantità di questa che può venire fissata in totale, è di gran lunga superiore a quella che nello stesso tempo viene sottratta da un dato peso di pozzolana ad una soluzione di calce che non venga mai rinnovata.* E questo ci spiega anche perchè, secondo quanto ha fatto il Manzella, diminuendo la quantità di pozzolana ed aumentando la quantità di soluzione di calce si possa, *cöteris paribus*, fissare una quantità maggiore di calce.

In accordo colle osservazioni microscopiche, sta ancora il fatto che, dalle diverse analisi di pozzolane eseguite separando da un lato la parte solubile negli acidi (cloridrico o nitrico) e dall'altro la parte insolubile, e sottoponendo le due porzioni separatamente all'analisi, nelle buone pozzolane si riscontra sempre una quantità

(1) Loc. cit.
(2) Loc. cit.

rilevante di allumina nella parte solubile. Così, per es., dall'analisi della parte solubile ed insolubile in acido cloridrico della pozzolana di S. Paolo, eseguita dal Prof. Cavazzi ([1]), si deduce che la quantità di allumina contenuta nel residuo insolubile è di 0,20 % mentre nella parte solubile se ne riscontra 14,92 %. E gli esempi che potrei riportare sono numerosi. Ora è vero che questa allumina può derivare anche da composti facilmente decomponibili per azione degli acidi, ma sono appunto questi principii solubili che ci possono offrire un criterio per giudicare della maggiore a minore facilità della pozzolana di entrare in reazione.

Allo scopo di verificare se tutta l'allumina che entra in combinazione colla calce si trova in uno stato facilmente attaccabile dagli acidi diluiti, o se la calce agisca sopra di questa determinando una trasformazione tale da renderla più facilmente solubile, ho sottoposto i diversi materiali allo stato naturale all'ebollizione viva con HCl diluito al 10 % per 10 minuti e nel liquido filtrato ho proceduto alla precipitazione del ferro, dell'allumina ed eventualmente della quantità di silice disciolta mediante cloruro ammonico ed ammoniaca. Dal peso del precipitato così ottenuto ho trattato nell'identico modo gli stessi materiali dopo che erano rimasti per 3 mesi in contatto con acqua di calce satura. I risultati delle determinazioni sono riportati nella seguente tabella.

Per 100.

	$Al_2O_3SiO_2$ dai materiali allo stato nat.	$Al_2O_3SiO_2$ dopo 2 mesi di contatto con acqua di calce	Differenza
San Paolo . . .	13,30	20,46	7,16
Pratolungo . .	12,98	19,66	6,68
Bacoli	2,28	3,58	1,30
Bassano	4,18	3,60	— 0 58
Portella	4,22	5,96	1,74
Santorino . . .	3,46	8,97	4,51
Argilla	2,16	2,18	0,02
Vesuvio	1,76	6,71	— 0,05
Terra.	8,58	8,60	0,02

([1]) *Analisi*, ecc.. Tip. militare, Bologna, 1875.

Dal confronto di questi numeri si deduce che realmente la quantità di allumina e di silice che possono essere portate in soluzione da un acido diluito, è nelle buone pozzolane maggiore quando queste abbiano reagito colla calce, che non nei materiali stessi allo stato naturale. E questo si spiega facilmente quando si pensi che per azione della calce l'allumina e la silice subiscono una idratazione che le rende più solubili, e che l'allumina in seguito si discioglie in parte per dare alluminato di calcio cristallizzato, che viene decomposto dall'acido cloridrico al 10 % come vedemmo a proposito dell'analisi dell'alluminato. La quantità di silice e di allumina disciolte invece dall'acido nei materiaii inerti, rimane presso a poco costante, prima e dopo il trattamento con acqua di calce.

Oltre al trattamento dei vari materiali allo stato naturale, e dopo azione dell'acqua di calce, con acido cloridrico, ho voluto constatare anche la diversa azione che può esercitare, nelle stesse condizioni, su questi le soluzioni di idrati alcalini a diversa concentrazione. Già il Rivot (1), Landrin (2), Signorile (3), Michaelis (4), Rebuffat (5), Lunge e Millberg (6), e Feret (7) hanno esperimentato l'azione degli idrati e carbonati alcalini sulle pozzolane, e le loro ricerche hanno dimostrato che la quantità di pozzolana che può venire disciolta varia con la natura ed il grado di concentrazione del reattivo, come anche colla temperatura e colla durata della reazioue.

Una particolare importanza hanno specialmente i lavori sperimentali di Lunge e Millberg, i quali giungono alla conclusione, che il quarzo finamente polverizzato può venire in gran parte intaccato per lunga ebollizione con soluzione di idrato sodico al 30 % e che d'altra parte una soluzione di idrato sodico al 5 % messa a reagire con un miscuglio di quarzo, e di silice gelatinosa calcinata, permette una separazione quasi completa, fra il quarzo e la silice solubile. Essi ritengono inoltre che il trass e le pozzo-

(1) Docimasie, 1862, p. 672.
(2) Loc. cit.
(3) Rivista d'artiglieria e genio, t. 2, p. 356.
(4) Chem. Zeit., 4895, p. 422.
(5) Rend. Acc. Scienze Fis. di Napoli, 1896, fasc. 4.
(6) Zeit. für angew. chem., 1897, fasc. 13-14.
(7) Loc. cit.

lane contengano dei silicati facilmente decomponibili, per cui propongono di decomporre dapprima il materiale con acido cloridrico, e di sottoporre il residuo portato a secco all'azione di un idrato alcalino, saggio questo che era stato gia proposto dal Rivot, ma senza un risultato concreto. Se non che, dopo questa premessa, essi concludono « che si può dedurre il valore idraulico di una pozzolana dalla quantità di silice e di allumina che essa può cedere per riscaldamento per 6 ore a b. m. ad una soluzione di idrato sodico al 30 %». Le esperienze di Rebuffat, Giorgis ed Alvisi, e di Feret che impiega invece una soluzione di *NaOH* al 15 %, dimostrarono chiaramente che i risultati in tal modo ottenuti sono del tutto arbitrari, e non permettono alcuna deduzione. Allo scopo di poter definire meglio la composizione vera di quella parte della pozzolana che appare granulosa ed amorfa, io ho eseguito diversi saggi di confronto, e cioè ho esperimentato:

I. L'azione per ½ ora a b. m. di una soluzione di idrato sodico all'1 % sopra i materiali allo stato naturale.

II. L'azione per ½ ora a b. m. di una soluzione di idrato all'1 % sopra gli stessi materiali dopo un contatto di 75 giorni con acqua di calce.

III. *L'azione per ¼ d'ora a b. m. di una soluzione di idrato sodico al* 5 % su materiali allo stato naturale.

IV. L'azione per ¼ d'ora a b. m. di una soluzione di idrato sodico al 5 % sopra gli stessi materiali dopo un contatto di 75 giorni con acqua di calce.

V. L'azione per ¼ d'ora a b. m. di una soluzione di idrato sodico al 5 % sopra il residuo secco del trattamento dei materiali naturali con acido cloridrico (2 gr. di acido conc. per 1 gr. di sostanza).

Quest'ultimo saggio fu fatto per verificare specialmente le deduzioni di Lunge e Millberg.

I risultati di tutte queste determinazioni sono raccolti nella seguente tabella:

	$NaOH$ all'1 % sopra i materiali naturali per $^1/_2$ ora a b. m.		$NaOH$ all'1 % per $^1/_2$ ora a b. m. sopra i materiali dopo un contatto di 75 giorni con acqua di calce		$NaOH$ al 5 % per $^1/_4$ d'ora a b. m. sopra i materiali naturali		$NaOH$ al 5 % per $^1/_4$ d'ora a b. m. sopra i materiali dopo un contatto di 75 giorni con acqua di calce		$NaOH$ al 5 % per $^1/_4$ d'ora sopra i materiali naturali disgregati e portati a secco con acido cloridrico	
	SiO_2 %	Al_2O_3 %	SiO_2 %	Al_2O_3 %	SiO_2 %	Al_2O_3 %	SiO_2 %	Al_2O_3 %	SiO_2 %	Al_2O_3 %
S. Paolo.	4,53	2,78	4,31	2,67	14,51	5,80	13,85	6,31	14,28	6,58
Pratolungo.	3,41	2,15	3,70	2,36	12,29	6,15	13,45	6,81	14,77	6,63
Bacoli	2,10	1,88	1,95	2,20	6,51	3,27	6,70	3,12	8,94	3,15
Portella	2,88	1,87	2,25	1,71	6,15	4,82	5,11	3,05	6,34	4,21
Santorino	2,15	1,08	1,91	1,05	5,47	2,15	6,41	3,55	6,27	4,88
Bassano	0,97	0,82	0,85	0,60	2,10	1,30	2,35	1,21	10,17	4,55
Argilla	0,38	0,12	0,22	0,31	0,91	0,70	0,21	0,65	0,37	0,13
Terra vegetale . . .	1,75	1,34	1,15	1,65	6,12	2,31	5,73	2,46	6,64	4,55
Cenere Vesuvio . . .	0,52	0,15	0,25	0,32	1,71	1,65	1,68	1,53	10,16	4,37
Vicovaro (¹)	—	—	—		10,31	4,22	—			

(¹) Si tratta di una pozzolana a km. 6 da Vicovaro, in località *Aramanna*, appartenente al gruppo vulcanico laziale.

Dall'esame dei numeri riportati si possono trarre alcune deduzioni di qualche interesse. In primo luogo che tanto l'idrato sodico all'1 °/₀ che l'idrato sodico al 5 °/₀ si comportano nell'identico modo, sia sulle pozzolane naturali, e sia su quelle che hanno reagito con acqua di calce.

In secondo luogo che una soluzione di idrato sodico al 5 °/₀ porta in soluzione la massima parte della silice e dell'allumina attive presenti nella pozzolana, e tale quantità si mantiene per le buone pozzolane presso a poco costante anche nel caso di previo trattamento dei materiali con acido cloridrico, mentre per i materiali non buoni, come cenere del Vesuvio e Bassano, la previa disgregazione con acido cloridrico permette di portare in soluzione una quantità più rilevante di silice ed allumina. L'argilla in queste condizioni non viene attaccata che in minima parte. La terra vegetale invece si comporta in questo caso come un materiale facilmente disgregabile, può falsare completamente i risultati che si possono ottenere con un tale saggio. È vero però che la terra non manifesta alcun aumento di volume nel trattamento con acqua di calce (e si comporta molto male al saggio della conducibilità elettrica); questo comportamento potrebbe servire di controllo, praticando contemporaneamente i due saggi sui diversi materiali.

Concludendo quindi si può dire che se è vero che il trattamento cogli idrati alcalini non può dare un criterio esatto del valore tecnico di una pozzolana, non è altrettanto vero però che questo saggio abbia un valore del tutto arbitrario. Se noi facciamo agire infatti una soluzione concentrata al 30 °/₀ come fanno Lunge e Millberg, o al 20 °/₀ come fa il Rebuffat o al 15 °/₀ come fa il Feret, il saggio non può dare certo alcuna indicazione, perchè in tali condizioni anche il quarzo, l'argilla, i silicati facilmente decomponibili vengono intaccati e noi non possiemo avere dai risultati alcuna indicazione. Ma se invece si opera *con soluzione di idrato sodico al 5 °/₀ per 1/4 d'ora a b. m. sopra i materiali allo stato naturale*, il saggio controllato per confronto coll'aumento di volume determinato dall'acqua di calce e col saggio alla conducibilità elettrica, può darci un criterio abbastanza preciso sul valore idraulico di una pozzolana. E del resto è opportuno ricordare che in tutti i saggi analitici che si fanno sopra i materiali

da costruzione, si cerca, per ottenere dei risultati confrontabili, di uniformare i metodi di determinazione, la concentrazione dei reattivi ecc. ecc., non è quindi una buona ragione perchè una soluzione di idrato sodico si comporta diversamente sulle pozzolane a seconda della sua concentrazione, si debba senz'altro escludere questo saggio, una volta che condotto con norme precise e definite, può invece condurre a dei risultati di qualche importanza. Io non intendo con questo di dire che il saggio proposto, definisca senz'altro la questione, ma mi pare però che *l'impiego dell'idrato alcalino insieme al saggio del rigonfiamento e conducibilità elettrica segni una via non del tutto sbagliata.*

Infine un altro fatto riesce evidente dall'esame della tabella, e cioè che dal confronto delle quantità di silice e di allumina solubili nella soluzione di soda al 5 %, le pozzolane romane sono senz'altro di gran lunga superiori alle migliori pozzolane napoletane, di cui la Bacoli sarebbe il prototipo.

Dai saggi analitici riportati si deduce inoltre, come dissi, che se per alcuni materiali il previo trattamento con acido cloridrico permette di portare in soluzione una quantità maggiore di silice e di allumina, questo non avviene invece per le buone pozzolane: ciò significa che l'acido cloridrico non esercita alcuna decomposizione sensibile su questi materiali, e si arriva quindi alla conclusione che, con tutta probabilità, la parte granulosa ed amorfa della pozzolana, che è la parte attiva di questa, risulta da un miscuglio di silice e di allumina allo stato libero, in una medificazione allotropica speciale, operata per azione degli agenti atmosferici o tutt'al più allo stato di un silicato di alluminio facilmente decomponibile. Ed in appoggio di questa ipotesi io voglio ricordare anche il fatto che la proprietà di rigonfiare per dare degli idrati straordinariamente ricchi in acqua per azione dell'acqua di calce, è una proprietà peculiare della silice e dell'allumina allo statc libero e colloidale, e daltra parte questo rigonfiamento nelle pozzolane si manifesta rapidamente già dopo un giorno di contatto con l'acqua di calce; non si può quindi spiegare ciò altrimenti se non ammettendo che in questi materiali la silice e l'allumina si trovino già allo stato libero, perchè non è possibile che l'acqua di calce abbia il tempo sufficiente per determinare prima una disgregazione di un composto, qualora questo veramente esistesse.

Un'altra prova infine di questa costituzione della parte attiva di questi materiali si ha nel fatto, che una buona pozzolana, abbandona per ebollizione per 10 minuti con acqua, una certa quantità di silice e di allumina allo stato colloidale; quantità questa che per es. raggiunge il 0,57 % per la pozzolana di S. Paolo di Roma. Questo comportamento, oltre che confermare quanto sopra, ci spiega, anche in modo abbastanza convincente, come le pozzolane lasciate esposte per lungo tempo agli agenti atmosferici, subiscano una degradazione del loro valore idraulico come dimostrano i signori Ing. Luiggi e Cardi (1). Ed a questo proposito ricorderò anche la viva polemica che si è accesa nel 1853 per i lavori del porto di Algeri fra Ravier, Vicat, Noèl, Chatoney, Rivot et Minard, lavori in cui la pozzolana romana fece cattiva prova causa non ultima questa per cui la Francia, per iniziativa del Vicat, tentò di liberarsi dal monopolio italiano. Ma nella constatazione di tali risultati, non venne però tenuto conto che la pozzolana era stata conservata, prima della sua messa in opera, per lungo tempo sul luogo, senza alcun riparo dagli agenti atmosferici. Questa degradazione è in parte dovuta al trascinamento meccanico di silice attiva, come si espressero già Giorgis ed Alvisi (2), ed in parte alla solubilità della silice e dell'allumina come io ho dimostrato.

E poichè siamo in argomento di applicazioni sarà bene accennare anche al fatto tanto discusso se sia preferibile l'impiego delle pozzolane allo stato naturale, semplicemente vagliate attraverso ramate, oppure allo stato di polvere. Dalle esperienze del Feret (3), e Luiggi e Cardi (4), le pozzolane in polvere minuta danno ai saggi meccanici risultati migliori, di quelle impiegate allo stato naturale, ma la differenza non è così sensibile come si potrebbe prevedere, e va diminuendo col tempo, tanto che Rebuffat si esprime senz'altre nel senso dell'impiego della pozzolana naturale.

Senza entrare in troppi dettagli sulla questione, all'esame microscopico si rileva che la parte attiva della pozzolana si trova ugualmente distribuita nei varii granuli, e nella polvere. Quando

(1) Luiggi e Cardi, Esperimenti su calci, cementi, pozzolane, giornale *Genio Civile*, 1893.

(2) Loc. cit.

(3) Baumat, 1900, p. 299.

(4) Loc. cit.

si impieghi la pozzolana polverizzata, tutta la parte attiva, arrivando tosto in contatto coll'acqua di calce si idrata, quindi il rigonfiamento, e la presa si iniziano in un tempo relativamente breve. Impiegando invece la pozzolana allo stato naturale, l'idratazione non si manifesta con uguale intensità; si osserva ugualmente un rigonfiamento, ma che non raggiunge mai il volume massimo che si può ottenere per azione dell'acqua di calce sulla pozzolana in polvere. Ciò nonostante la parte attiva della pozzolana reagisce, idratandosi, ma con più lentezza, anche nell'interno dei granuli, ed i fiocchi gelatinosi vanno diffondendosi verso l'esterno, dove, incontrando l'eccesso di calce, danno luogo alla presa mediante precipitazione di alluminato di calcio, e separazione di idrato di calcio cristallizzati. Ma la calce non può più allora spingersi verso l'interno per completare la presa di tutta la massa, e ne risulta perciò che mentre all'esterno il granello è del color bianco grigio della malta, e resistente, internamente esso conserva invece inalterato il colore della pozzolana, poichè fino all'interno non ha potuto arrivare la calce.

Da tutto questo si deduce che mediante polverizzazione la pozzolana raggiunge più presto il limite della presa, ed il massimo di resistenza, e si comporta meglio ai saggi meccanici, ma d'altra parte impiegando la pozzolana granulare, sebbene essa formi dei granelli con un nucleo incoerente, questi però sono protetti all'esterno da uno strato durissimo e resistente che aderisce perfettamente alle particelle circostanti, e l'incoerenza del nucleo, non stabilisce una soluzione di continuità. Per cui ogni qual volta non vi sia bisogno di raggiungere in breve tempo il massimo di resistenza, anche la pozzolana impiegata allo stato naturale, può dare buoni risultati. Ad ogni modo sarebbe almeno necessario di ricorrere sempre alle impastatrici meccaniche, in modo da assicurare un intimo mescolamento, fra la pozzolana e la calce.

Ritornando dunque alla costituzione intima della pozzolana, altri argomenti si possono addurre per confortare l'ipotesi che la silice e l'allumina si trovino in quella allo stato libero. Intanto anche dall'osservazione microscopica risulta che la parte veramente attiva della pozzolana si presenta granulosa ed amorfa. È noto inoltre dai lavori di Vicat (1), del Fremy (2) e di altri, che mentre le

(1) Loc. cit.
(2) Comp. Ren., 1868.

argille allo stato naturale non manifestano proprietà pozzolaniche, esse invece in seguito ad una calcinazione conveniente (circa 700°) acquistano la proprietà di fare una certa presa sott'acqua. È facile provare dice il Fremy, che la disidratazione dell'argilla ha per effetto di mettere in libertà una certa quantità di silice e di allumina, poichè infatti mentre l'argilla naturale, non viene attaccata dagli acidi, essa in seguito a calcinazione forma con questi una gelatina, e cede in soluzione una rilevante quantità di allumina.

E poichè è stabilito da esperienze dirette del Vicat, che la silice e l'allumina allo stato libero, in uno stato allotropico particolare, possiedono forti qualità pozzolaniche, si spiega facilmente come le argille per azione del calore si trasformino in pozzolane. L'argilla infatti è un silicato di alluminio idrato; esiste un grande numero di sali idrati in cui l'acqua entra veramente nella costituzione della molecola, ed in cui la semplice disidratazione determina una decomposizione profonda; e questo avviene in tutti i sali ed acidi deboli, come l'acido metastannico, antimonnico, silicico, ecc.

Io d'altra parte ho constatato che mentre l'argilla naturale, non subisce che un leggero rigonfiamento per azione di acqua di calce, in seguito invece a calcinazione a 700-800 in contatto colla soluzione di calce raggiunge un volume circa 5-6 volte maggiore di quello iniziale, indicando con ciò che mentre prima l'idratazione non poteva aver luogo, in seguito a calcinazione invece la silice e l'allumina messe in libertà possono facilmente idratarsi e gonfiare. Con tutto ciò non è a credere che un'argilla calcinata possa fornire una buona pozzolana, che troppi concorrenti avrebbe trovati in tal caso questo eccellente materiale idraulico, ed i numerosi tentativi del Vicat ed altri, non riuscirono a produrre delle buone pozzolane artificialmente. E questo perchè se la composizione dell'argilla calcinata e della pozzolana è approssimativamente la stessa, non è possibile però stabilire un confronto fra un materiale in cui la calcinazione è stata subìta di recente, ed un altro materiale invece in cui la calcinazione risale a centinaia di secoli innanzi, e sul quale hanno avuto ragione di agire lungamente gli agenti atmosferici.

E così da tutto questo noi siamo condotti ad emettere un'ipotesi sulla genesi delle pozzolane. Le pozzolane devono derivare da materiali asportati dalle eruzioni vulcaniche da strati geologici pro-

fondi di composizione essenzialmente argillosa, materiali che durante l'eruzione devono aver subìto una calcinazione sufficiente per determinare una disidratazione o comunque una decomposizione chimica profonda della massa, senza però che questa sia stata portata completamente al grado di fusione, come avvenne per le parti nettamente cristalline. Se solo infatti gli agenti atmosferici avessero contribuito a modificare profondamente i materiali di eruzione vulcanica, si può domandare perchè le ceneri di tutti i vulcani attivi o spenti non si sono trovati a possedere dopo un periodo di tempo più o meno lungo delle proprietá pozzolaniche? Se ciò non avviene vuol dire che era diverso per composizione chimica il materiale primo che le costituiva, e fu diversa l'azione che l'attività del vulcano ha esercitato sopra di esso.

Una volta deposte, intervennero allora, ad agire su di esse, per lunghi secoli, gli agenti atmosferici, che hanno determinato una lenta e progressiva modificazione della silice ed allumina già allo stato libero, modificazione che consiste essenziasmente in un'intima idratazione delle singole particelle (fatto questo che sta in relazione colla quantità d'acqua di costituzione contenuta nelle buone pozzolane) [1], per cui queste venendo in contatto con acqua di calce, si trovano in condizioni opportune per formare degli idrati superiori rigonfiandosi e sciogliendosi man mano, per dar luogo, infine, ai fenomeni che determinano la presa delle pozzolane; e tale proprietà di idratarsi sta in relazione colla quantità di acqua necessaria all'impasto, quantità che è massima per le buone pozzolane, e minima per le cattive [2]. Nell'azione operata dagli agenti atmosferici, deve appunto consistere la differenza di comportamento fra le argille calcinate e le vere pozzolane.

D'altra parte è noto come le pozzolane sottoposte a calcinazione perdono parzialmente o totalmente la loro proprietá di far presa sott'acqua, perchè con tale operazione noi veniamo ed eliminare l'elemento essenziale che ne determina il valore idraulico, cioè l'acqua di idratazione assorbita [3], e rendiamo così la silice e

(1) Dardenne, loc. cit.

(2) Giorgis e Gallo, Gazz. chim. ital., 1907.

(3) Oltre a ciò può ammettersi benissimo che ad alta temperatura la silice e l'allumina manifestino la loro affinità chimica, dando luogo a combinazioni definite, non attaccabili dalla soluzione di calce.

l'allumina incapaci di idratarsi superiormente e di reagire colla soluzione di calce, distruggendo, infine, mediante la calcinazione, quella modificazione molecolare intima, che era stata determinata su di esse dal tempo.

Ed infine, tale costituzione della pozzolana, si collega strettamente col fatto constatato da tanti secoli della straordinaria resistenza che le malte a pozzolana offrono all'azione decompositrice dei sali disciolti nell'acqua del mare. La decomposizione delle malte a mare è un fenomeno che ha interessato ed interessa vivissimamente scienziati e costruttori, onde spiegare i numerosi disastri a cui essa ha data origine, ed onde ovviare a tali inconvenienti.

In generale si ritiene che l'azione decomponente principale dei sali del mare, sia determinata dal fatto che il solfato di magnesio in presenza di calce libera dia luogo alla formazione di idrato di magnesio incoerente e di solfato di calcio, il quale, cristallizzando, aumenta di volume ed esercita una pressione capace di disgregare la massa. La malta a pozzolana verrebbe dunque a trovarsi in condizioni opportune per soggiacere a questo disfacimento. Ciò non ostante i fatti contraddicono senz'altro questa previsione.

Oltre lo strato superficiale ed insolubile di carbonato di calcio, oltre la compattezza che assume la massa, un altro fattore deve concorrere alla sua conservazione. Ed infatti, se veramente la parte attiva della pozzolana è costituita di silice e di allumina allo stato libero, queste idratandosi per azione dell'acqua di calce, dànno luogo, come vedemmo, alla formazione di una massa gelatinosa (in quantità tanto maggiore, quanto più la pozzolana è buona) che avvolge ed abbraccia completamente i cristalli di alluminato di calcio e la calce libera, in essa esistente. Orbene, questa silice ed eventualmente l'allumina in tali condizioni, entrano appunto nella categoria di quelle sostanze le quali godono, proprietà speciali, da lungo tempo note, e di cui si trae profitto in molte ricerche di chimica generale.

È noto infatti come il Van t'Hoff abbia dedotto la sua geniale teoria sulle soluzioni diluite, fondandosi sulla pressione osmotica esercitata da soluzioni di sali a diversa concentrazione, immerse nel solvente puro e separate da questo per mezzo di membrane semipermeabili, membrane, cioè che possono lasciarsi attraversare liberamente dalle molecole del solvente, e non da quelle del corpo

disciolto. Questa proprietà viene manifestata da molte membrane avvolgenti alcune cellule animali, o le cellule di alcune piante; è poi una proprietà caratteristica di certe sostanze colloidali, come l'ossido di ferro idrato, la allumina gelatinosa, la silice gelatinosa la cui struttura intima, come vedemmo si avvicina molto alla struttura cellulare dei tessuti animali e vegetali. Se dunque veramente gli elementi idraulici attivi delle pozzolane sono costituiti da silice ed allumina allo stato colloidale, e se la silice rimane allo stato libero, questa deve manifestare in alto grado la sua proprietà semipermeabile, e deve quindi impedire (in modo relativo s'intende) che i sali che entrano nella composizione dell'acqua del mare, possano arrivare in contatto della malta, per esercitare quelle azioni chimiche decompositrici che furono la causa di tanti disastri nell'impiego dei materiali cementizi artificiali.

Ed una conferma di questa mia affermazione si può trovare nelle esperienze eseguite dal Le Chatelier [1] sulla diffusione di sali colorati in provette confezionate con malte idrauliche diverse; dalle quali si deduce che mentre nei cementi puri la diffusione è completa, nelle malte a pozzolana invece, sebbene contengano una quantità d'acqua di gran lunga maggiore la diffusione è minima o addirittura nulla.

Da tutto questo si può concludere che le malte a pozzolana, rappresentano ancora un materiale idraulico, superiore ai materiali idraulici artificiali.

Compio il grato dovere di rivolgere pubblicamente i miei ringraziamenti al Prof. G. Giorgis, direttore del Laboratorio per i consigli ed i mezzi fornitimi nello svolgimento di questo lavoro ed al collega Ing. U. Bordoni, che mi fu di valido aiuto nell'esecuzione delle microfotografie.

[1] Le Chatelier, Recher. Sperim. sur la const. des mortiers hydrauliques, 1904. pag. 173.

Roma, Laboratorio di chimica applicata ai materiali da costruzione della R. Scuola ingegneri, febbraio 1908.

Direttore responsabile
Prof. **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Italia, via Ripetta, 39

Sulle leghe di rame e stagno.

Nota di F. GIOLITTI e G. TAVANTI.

Nel corso di alcune serie di ricerche (per massima parte di indole tecnica) intraprese da uno di noi intorno a varii tipi di bronzi speciali, apparvero evidenti, nelle conoscenze che fino ad oggi avevamo intorno alle leghe di rame e stagno, parecchie lacune ed incertezze; le quali acquistano sopratutto una grande portata quando si studiano leghe contenenti — oltre al rame e allo stagno — ancora uno o più altri metalli.

Era dunque necessario — onde poter procedere con sicurezza nello studio delle varie leghe ternarie e quaternarie derivate dalle leghe di rame e stagno — tentare prima di tutto di colmare le molte lacune, e di togliere di mezzo alcune delle incertezze, che ancora rimanevano nell'interpretazione della struttura delle leghe binarie fondamentali di rame e stagno, e nella spiegazione dei fenomeni che accompagnano la loro formazione.

Era necessario premettere queste brevi osservazioni, per spiegare come ci siamo accinti allo studio delle leghe di rame e stagno, non ostante il grande numero di ricerche delle quali tali leghe sono state oggetto. Basti infatti citare — senza tener conto di moltissimi lavori più antichi ([1]) — gli studi estesissimi — e, sotto molti punti di vista, esaurienti — pubblicati nel 1904 ([2]) da Heycock e Neville: studi che molti giudicarono come definitivi sull'argomento. Nè deve far meraviglia che tanti sforzi siano stati fatti per chiarire la costituzione delle leghe di rame e stagno, quando si ponga mente al grande numero e all'importanza delle applicazioni pratiche di cui tali leghe sono suscettibili, tanto per gli usi della vita giornaliera, quanto pei bisogni dell'industria.

Siccome le ricerche che qui riferiamo costituiscono un lavoro complessivo su tutta la serie delle leghe di rame e stagno, nè

([1]) Un elenco abbastanza completo di questi lavori si trova nella nota pubblicata dal Sack nella « Zeitschrift für anorganische Chemie » (Vol. 35, 1903) sotto il titolo « Bibliographie der Metalllegierungen ». La stessa nota è stata poi stampata anche separatamente.

([2]) C. T. Heycock and F. H. Neville « On the constitution of the Copper-Tin Series of alloys » (Phylosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A, Vol. 202 (gennaio 1904) pag. 1-69.

hanno di mira un dato intervallo della serie od una data proprietà delle leghe stesse, così andremmo necessariamente troppo per le lunghe se tentassimo di dare, anche per sommi capi, un quadro dello stato attuale di una questione così complessa, nel suo insieme. Esporremo dunque semplicemente le conclusioni alle quali ci hanno condotti le nostre ricerche sperimentali, facendo notare, caso per caso, le modificazioni che ci parvero doversi introdurre nelle interpretazioni proposte prima da altri autori.

Come nelle ricerche di Heycock e Neville, anche nelle nostre fu di grande aiuto l'applicazione dei metodi della metallografia microscopica: ed anzi, in vari casi (come fra poco vedremo), i risultati ottenuti mediante questi ultimi metodi ci permisero di correggere le deduzioni erronee alle quali i metodi termici — applicati isolatamente — avrebbero inevitabilmente condotto.

Per la preparazione delle leghe adoperammo rame elettrolitico (che ad una serie di analisi diede valori oscillanti fra il 99,7 e il 99,9 % di rame puro) e stagno del più puro, fornito dalla casa Merck, al 99,5-99,8 % di stagno puro).

I due metalli, pesati nelle varie proporzioni volute, ma in modo da ottenere sempre un peso totale di 300 grammi [1], erano fusi in un crogiuolo di porcellana verniciata, mediante un forno elettrico Haereus, a resistenza. Nella massa metallica fusa — dapprima accuratamente rimescolata con un agitatore di porcellana e mantenuta sotto uno strato di carbone in polvere grossolana, sufficiente ad evitare qualsiasi ossidazione — veniva immerso un tubo di porcellana chiuso ad un capo, contenente una pinza termoelettrica platino-platinorodiato, i cui due capi erano congiunti (me-

[1] È noto come, per ottenere curve di raffreddamento delle varie leghe rigorosamente paragonabili fra di loro — soprattutto per ciò che riguarda le durate delle cristallizzazioni eutectiche e delle trasformazioni polimorfiche — dovrebbe adoperarsi sempre *uno stesso volume* delle varie leghe, ed introdurre poi nei risultati una correzione (dovuta alle diverse densità delle varie leghe) onde riferirli ad egual peso.

Nel nostro caso la differenza relativamente piccola fra le densità dei due metalli, ci permise di adoperare senz'altro un peso complessivo costante di materiale, pur garantendoci, in modo assoluto, un'approssimazione più che sufficiente per lo scopo. Del resto è ben noto che tale è il modo di procedere generale, dal quale solo in casi eccezionali è necessario allontanarsi.

diante fili di rame e morsetti mantenuti nel ghiaccio fondente) ad un galvanometro Siemens, sul quale potevano facilmente leggersi deviazioni dell'ago corrispondenti ad intervalli di 2° C.

La velocità del raffreddamento era costante in tutte le esperienze, e tale che, ad esempio, la temperatura della massa metallica si abbassava da 800° a 200° in circa 160 minuti primi. Solo in esperienze supplementari, e per scopi speciali, impiegammo disposizioni atte ad ottenere raffreddamenti più lenti.

Le leghe ottenute furono sempre accuratamente analizzate più volte, onde conoscerne con esattezza la composizione dopo i vari trattamenti termici. In generale la composizione risultante dall'analisi differiva di pochissimo da quella dedotta dalle quantità dei due metalli impiegati nella preparazione della lega. Le composizioni che avremo in seguito occasione di citare più volte, sono quelle risultanti dall'analisi.

I campioni per l'esame metallografico furono ottenuti in generale tagliando con la sega a mano i masselli raffreddati lentamente. Solo per le leghe contenenti dal 22 % al 45 % di stagno fu necessario ricorrere all'uso del martello: poichè, mentre la loro durezza eccessiva impediva assolutamente l'uso della sega, la loro relativa fragilità rendeva abbastanza facile lo staccarne a colpi di martello dei pezzi delle dimensioni volute. I pezzi così ottenuti — lavorati alla lima o alla ruota di smeriglio, a seconda della loro durezza — erano levigati successivamente alle carte di smeriglio, allo smeriglio di 20 minuti, e poi all'ossido di cromo o all'allumina.

Indicheremo volta per volta i metodi di attacco adoperati per i vari campioni. Nella maggior parte dei casi la pulitura a bassorilievo è sufficiente a rivelare bene la struttura.

Le fotografie qui unite (V. Tav. I-IV) furono fatte alla lampada Nernst, con pose variabili da 3 a 10 secondi. L'apparecchio microfotografico adoperato è quello del Martens — speciale per metallografia — costruito dallo Zeiss, ma modificato da noi in alcuni particolari: di tali modificazioni non è però qui il caso di parlare.

La tavola qui unita (Tav. V) rappresenta il diagramma di equilibrio del sistema rame-stagno, quale risulta dalle nostre determinazioni termiche e metallografiche [1]. In molti punti esso conferma

(1) Non riportiamo per brevità — se non in qualche caso particolare — le curve di raffreddamento da noi determinate, sebbene esse differiscano talora, come risulta dal nostro diagramma, da quelle pubblicate da Heycock e Neville.

il diagramma tracciato da Heycock e Neville, sopratutto perciò che riguarda *la posizione* delle linee di equilibrio monovariante e di parecchi punti di equilibrio invariante: se ne discosta invece — oltre che per la posizione di alcune delle suddette linee e punti, e per l'aggiunta di altri elementi non esistenti nel diagramma di Heycock e Neville — sopra tutto per l'interpretazione del significato da darsi a vari suoi elementi.

Una prima semplificazione del diagramma di Heycock e Neville (almeno per ciò che riguarda la sua comprensione) risulta dal fatto che, secondo le nostre ricerche — e come diremo più chiaramente in seguito — il diagramma stesso può dividersi nettamente in due parti: l'una comprendente le leghe che contengono dal 0 al 38,34 % di stagno; l'altra tutte le leghe contenenti più del 38,34 % di stagno. Tale separazione netta è resa possibile dal fatto che, secondo le nostre esperienze, il composto Cu_3Sn (corrispondente appunto al 38,34 % di stagno) si forma giá come prodotto primario della solidificazione delle miscele fuse aventi la sua composizione: ciò che risulta chiaramente dall'andamento della curva di solidificazione di tali miscele, e — più ancora — dalla forma delle deviazioni corrispondenti alla trasformazione che esso subisce a temperatura più bassa, quali si osservano nelle curve di raffreddamento delle miscele la cui composizione è compresa all'incirca fra il 32 % e il 45 % di stagno. Indicheremo più avanti i fatti sui quali si fondano queste affermazioni: ci basti qui osservare come, dati questi fatti, possiamo considerare il diagramma complessivo delle leghe rame-stagno quale risultante dall'unione dei due diagrammi di equilibrio delle due serie di leghe Cu — Cu_3Sn e Cu_3Sn — Sn.

Ciò posto, vediamo come si presentano i due diagrammi. Nel primo, la solidificazione comincia nei punti della linea ABCD, costituita da tre tratti distinti, ciascuno dei quali cerrisponde a tre serie differenti di soluzioni solide. A questi tre rami della curva di solidificazione incipiente, corrispondono rispettivamente le tre curve di solidificazione totale (ovvero di fusione incipiente) Aα, $\beta\gamma$ e δD: i due intervalli $\alpha\beta$ e $\gamma\delta$ fanno parte di zone nelle quali cessa la miscibilità completa allo stato solido, talchè le miscele la cui composizione cade in quegli intervalli, debbono scindersi — se raffreddate con sufficiente lentezza — rispettivamente in mi-

scugli delle soluzioni solide $\alpha + \beta$, e $\gamma + \delta$. Questi fenomeni — dei quali, come a tutti è noto, esistono molti altri esempi — sono in parte rappresentati anche nel diagramma di Heycock e Neville, talchè rimandiamo per le considerazioni generali al loro lavoro già citato, limitandoci ad esporre qui i fatti nuovi che abbiamo potuto osservare, e che ci paiono dover necessariamente suggerire varie modificazioni essenziali del diagramma stesso.

Il fotogramma 1 (Tav. 1) si riferisce ad un bronzo contenente il 2,2 % di stagno, raffreddato lentamente da 1200° alla temperatura ordinaria. In tale lega la semplice levigazione o l'attacco con acido nitrico, acido cloridrico . . . ecc., non pongono in evidenza alcuna eterogeneità. Soltanto degli attacchi *ripetuti* con acido nitrico o soluzione alcoolica di iodio, alternati con accurate levigazioni all'ossido di cromo, riescono a porre in evidenza la struttura lamellare, quale appare nel nostro fotogramma 1 (ingrandimento: 250 diam.). Data la forma della curva di raffreddamento di questa lega — la quale accenna soltanto alla separazione di *una* soluzione solida a 1067°, nè lascia scorgere ulteriori trasformazioni a temperatura più bassa — dobbiamo ammettere che la massa metallica sia costituita di una sola soluzione solida, la cui struttura cristallina lamellare si manifesta — coll'aspetto rappresentato dal fotogramma 1 — in quelle zone nelle quali la sezione piana che si esamina *taglia* le lamelle. La posizione reciproca di queste lamelle, e la distribuzione dei loro aggruppamenti sulla sezione della lega, variano notevolmente col variare della velocità colla quale la lega stessa si è raffreddata (velocità dalla quale dipende, come è ben noto, la maggiore o minore omogeneità di concentrazione della soluzione solida), e coi vari trattamenti meccanici ai quali il metallo è stato sottoposto. Della dipendenza di questi vari elementi non ci occuperemo qui, poichè di esse abbiamo fatto oggetto di speciali ricerche — in gran parte compiute — che saranno ben presto pubblicate.

Struttura analoga presenta il bronzo al 4,5 % di stagno, rappresentato nel fotogramma 2 (Tav. 1) coll'ingrandimento di 250 diametri. Anche in questo caso la struttura è stata posta in evidenza col metodo al quale abbiamo accennato poco fa: è ben naturale che la struttura di questa lega — sebbene simile — non sia identica a quella del bronzo al 2,2 % di stagno; e ciò a causa

della diversa *concentrazione* della soluzione solida della quale le due leghe sono costituite.

Esaminando ora la struttura di un bronzo all'8,8 % di stagno, raffreddato anch'esso molto lentamente (Fot. 3, Tav. 1, ingrandimento 250 diam. Attacco alla soluzione alcoolica di iodio, seguito da nuova levigazione) vediamo subito che la struttura del metallo presenta una notevole eterogeneità: il che è d'accordo col fatto che la curva di raffreddamento di questa lega — oltre a presentare un gomito a 1014°, corrispondente all'inizio della solidificazione della soluzione solida α — presenta ancora un arresto a 790°, corrispondente alla reazione:

$$\text{Cristalli misti } \alpha + \text{liq.} \longrightarrow \text{Cristalli misti } \beta,$$

ed un secondo arresto (assai piccolo in questo caso, ma più marcato, come vedremo, per le leghe più ricche di stagno) a 500°, temperatura alla quale la curva *i* — rappresentante il luogo di uno degli estremi dell'intervallo di miscibilità incompleta $\alpha\beta$ a temperature a mano a mano più basse — taglia la curva *m*, avente rispetto all'intervallo $\gamma\delta$ lo stesso significato della *i* rispetto all'intervallo $\alpha\beta$. — (Le curve *m* ed *n* sono state tracciate a tratti, non essendo stato ancora possibile stabilire con esattezza la loro posizione e quella dei punti γ e δ).

Nel fotogramma 3 si distinguono assai bene i grandi lobi della soluzione solida α — trasformata agli orli in soluzione β — e le piccole quantità del conglomerato eutectico formatosi in O.

La struttura e l'andamento della curva di raffreddamento di questa lega (che abbiamo ottenuto uguale anche con raffreddamento lentissimo), dimostra che la composizione corrispondente al punto α deve essere certamente inferiore all'8,8 % di stagno. L'andamento della curva α *a* B, rappresentante nel solito modo, in funzione della composizione, la durata degli arresti che le curve di raffreddamento delle leghe comprese fra l'8,8 e il 25,9 % di stagno presentano a 790°, ci fa ritenere per la composizione corrispondente al punto α il valore di circa 7,5 % di stagno: ciò che è confermato — come si vede chiaramente nel diagramma — dall'andamento dell'analoga curva per gli arresti a 500°. — Questo valore non differisce di molto dal valore 9 % determinato da Heycock e Neville; e la differenza si spiega facilmente tenendo

conto del fatto che quegli Autori hanno studiato soltanto le leghe al 7,2 % e al 10,15 % di stagno, nè hanno tracciato la curva α *a* B.

Quanto al secondo estremo β dell'intervallo di miscibilità incompleta a 790°, l'andamento della curva α *a* B pare confermare il valore 22 % assegnatogli da Heycock e Neville: assumiamo perciò anche noi questo valore pel punto β.

Quanto alle due curve αQ e βO, rappresentanti il luogo dei punti analoghi ad α e β a temperature inferiori a 790°, la prima non è determinabile (come è ben noto avvenire per le curve analoghe in tutti i numerosi casi simili conosciuti) per mezzo delle curve di raffreddamento: ma l'omogeneità della lega al 4,5 % di stagno anche raffreddata lentissimamente fino alla temperatura ordinaria, ci permette di affermare che i suoi punti, dalla temperatura ordinaria in su, corrispondono a valori superiori al 4,5 % di stagno.

Per la seconda curva, βO, se valgono le stesse cause di incertezza nella determinazione con metodi termici del suo decorso completo, abbiamo però mezzo di determinarne esattamente un punto: o precisamente il punto O, nel quale — come abbiamo veduto — si separa isotermicamente il conglomerato eutectico corrispondente all'intersezione delle curve di equilibrio monovariante *i* ed *m*. La temperatura corrispondente a questo punto è determinata dal secondo arresto che si osserva nelle curve di raffreddamento di tutte le leghe il cui tenore in stagno varia dal 7,5 % al 25 %: abbiamo già detto che tale temperatura è di 500°. Quanto alla composizione — secondo elemento necessario per la determinazione del punto O — possiamo ottenerla per due vie, in base alle osservazioni seguenti:

A mano a mano che il tenore di stagno aumenta oltre il 7.5 % e fino al 22 % (composizione corrispondente al punto β) deve aumentare la quantità della soluzione solida β e del conglomerato O, a detrimento della soluzione solida α: ciò che risulta ben chiaramente quando si ponga a confronto il fotogramma 3, rappresentante la lega all' 8,8 % di stagno, della quale abbiamo già spiegatà la costituzione, col fotogramma 4 (Tav. 1) rappresentante collo stesso ingrandimento una sezione della lega al 16,2 % di stagno, attaccata nello stesso modo della precedente. In quest'ultimo fotogramma appare evidente una minore quantità della soluzione solida α (oscura) ed una maggiore quantità della soluzione solida β

e del conglomerato O. La lega avente la composizione corrispondente al punto β, dovrà essere formata dalla soluzione β modificata nella sua composizione lungo la curva βO e dal conglomerato O. Le leghe la cui composizione è compresa fra quella corrispondente al punto β e quella del punto O sono formate dalle varie soluzioni solide della curva $\beta\gamma$ e dal conglomerato O. Infine la lega avente la composizione O, dovrà presentare a 500° un arresto di temperatura di durata massima, rispetto alle leghe meno ricche di stagno, e dovrà essere formata soltanto dal conglomerato O: tale è appunto la costituzione della lega al 25,9 °/₀ di stagno, quale risulta dal fotogramma 5 (Tav. 1, Ingrand. 600 diam.). Abbiamo dunque un primo criterio per determinare la posizione del punto O: basterà trovare la lega che si rapprende totalmente nel conglomerato eutectico O: come abbiamo detto or ora, questo criterio ci porta a stabilire per O il valore 25,9 °/₀ di stagno.

Quando poi il tenore di stagno aumenta oltre a quello che corrisponde al punto O, deve comparire nella lega appena solidificata anche la soluzione solida δ accanto alla γ, e quindi l'eutectico L accanto all'eutectico O: ciò che nelle curve di raffreddamento corrisponderà alla comparsa di un secondo arresto alla temperatura dell'eutectico L, che — come or ora vedremo — è di 480°. La composizione dell'eutectico O — oltre che col metodo microscopico citato poco fa — può dunque stabilirsi determinando la composizione dell'ultima lega (in ordine crescente del tenore di stagno) per la quale si presenta *un solo arresto a 500°*.

I due metodi hanno condotto — con perfetta concordanza — al valore 25,9 °/₀ per la composizione alla quale corrisponde il punto O.

Criteri del tutto analoghi hanno permesso di determinare la composizione dell'eutectico L che si forma a 480°: tale composizione corrisponde al 27 °/₀ di stagno. Infatti, da una parte la lega contenente il 27 °/₀ di stagno ha la struttura di una miscela eutectica omogenea, senza separazione primaria di alcun altro elemento — ciò che appare evidente nel fotogramma 6 (Tav. 1, Ingrand. 600 diam.), rappresentante appunto la sezione di un bronzo al 27 °/₀ di stagno, attaccata con acido cloridrico e cloruro ferrico — e dall'altra, mentre la lega contenente il 27 °/₀ di stagno presenta nella sua curva di raffreddamento un *solo* arresto di temperatura a 480°, tutte le altre leghe contenenti un po' meno del

27 % di stagno presentano nelle loro curve di raffreddamento, accanto all'arresto a 480°, anche un arresto a 500°, corrispondente all'eutectico O.

A chiunque abbia un po' di pratica nella metallografia, riuscirà poi facile riconoscere la grande differenza che passa fra la struttura dell'eutectico O (Fotogramma 5) e quella dell'eutectico L (Fotogramma 6).

In base ai dati or ora riportati, rimangono fissati (oltre alle curve αQ ed *i*) anche i due punti O ed L appartenenti rispettivamente alle curve *m* ed *n*, le quali rappresentano il luogo dei punti estremi di miscibilità, corrispondenti a γ e δ, per le temperature inferiori a 740°. Le due curve *m* ed *n* sono state tracciate a tratti nel diagramma per ricordare che di esse non sono stati determinati altri punti, all'infuori di O ed L. Ma ragioni di analogia con numerosissimi altri casi già noti, e i dati ricavati da Heycock e Neville intorno alla posizione dei punti γ e δ (indipendentemente dalle curve *m* ed *n* delle quali essi non fanno nemmeno cenno) dall'esame microscopico di leghe temprate a diverse temperature, rendono assai probabile (se non certo del tutto) che l'andamento delle due curve *m* ed *n* sia appunto quello tracciato nella figura.

Nell'esame del comportamento delle leghe contenenti una quantità di stagno compresa fra il 27 % e il 38,34 %, cominceremo da quest'ultima, la cui composizione corrisponde alla formola Cu_3Sn e la cui ordinata, come abbiamo già detto, può considerarsi come dividente il diagramma completo di equilibrio delle leghe rame-stagno in due parti distinte, sotto molti punti di vista indipendenti l'una dall'altra. La prima parte — che comprende le leghe contenenti dal 0 al 38,34 % di stagno — può considerarsi come costituente il diagramma delle leghe rame — Cu_3Sn ; mentre la seconda, comprendente le leghe che contengono dal 38,34 % al 100 % di stagno — può considerarsi come rappresentante le condizioni di equilibrio del sistema Cu_3Sn — stagno.

Tale suddivisione netta è resa possibile dal fatto che la lega di rame e stagno al 38, 34 % di stagno si solidifica comportandosi in tutto e per tutto come una sostanza unica chimicamente definita. Infatti, nel processo di solidificazione della lega di tal composizione si osserva un primo ***arresto*** pronunciatissimo della temperatura a 725° — fenomeno corrispondente appunto alla so-

lidificazione isotermica di una sostanza unica — ed un secondo *arresto*, altrettanto pronunciato, a 659°, il quale non può corrispondere se non alla trasformazione polimorfica di una sostanza unica.

D'altra parte, poi, la lega al 38, 34 % di stagno presenta al microscopio una struttura perfettamente omogenea: ciò che conferma chiaramente la natura unica e omogenea della lega stessa. — Non riportiamo qui alcun fotogramma della lega omogenea, pel semplice fatto che — appunto in causa della perfetta omogeneità — non vi si vedrebbe nulla. — Il fatto risulterà invece assai più evidente dall'esame del fotogramma di una lega contenente *un po' più* di stagno, e del quale parleremo fra poco, a proposito delle leghe appartenenti alla seconda metà del diagramma.

Se ora studiamo le leghe contenenti meno del 38, 34 % di stagno (ovvero più del 61, 66 % di rame) — leghe che, per quanto abbiamo veduto, potremo considerare come formate dal composto Cu_3Sn più rame — osserveremo prima di tutto che per le loro curve di raffreddamento gli *arresti* di temperatura corrispondenti ai punti D e P della curva di raffreddamento della lega al 38, 34 % di stagno si trasformano in *rallentamenti* del raffreddamento, e quindi i *punti* di cristallizzazione e di trasformazione della lega suddetta diventano rispettivamente *intervalli* di cristallizzazione e di trasformazione: ciò che, come è ben noto, significa che le sostanze che si separano allo stato solido sono soluzioni solide, e che le sostanze (nel nostro caso, come vedremo, i composti Cu_3Sn e Cu_4Sn) le quali subiscono le trasformazioni polimorfiche corrispondenti alla seconda diminuzione della velocità di raffredamento, si trovano allo stato di soluzione solida.

I punti di *solidificazione incipiente* delle leghe il cui tenore in stagno è compreso fra il 27 % e il 38, 34 % costituiscono i due tratti di curva BC e CD, corrispondenti a due serie distinte di soluzioni solide, presentanti la discontinuità $\gamma\delta$, della quale abbiamo già parlato. — A queste due curve corrispondono le altre due $\beta\gamma$ e δD, di *fine della solidificazione*. — L'*arresto* di temperatura a 740°, che scinde in due parti l'intervallo di cristallizzazione di tutte le leghe la cui composizione è compresa fra γ e C corrisponde (come risulta chiaramente dal diagramma) all'intervallo di miscibilità incompleta $\gamma\delta$.

Le temperature di *trasformazione incipiente* si abbassano a mano a mano che aumenta il contenuto di rame (ciò che dimostra ancora come la trasformazione — e la conseguente separazione dei due composti Cu_4Sn e Cu_3Sn dei quali or ora parleremo — avvenga in una soluzione solida), ed i punti che le rappresentano si trovano sopra due rami di curve distinte *r* ed *s*, connessi fra di loro nel punto T. — Alle due curve di trasformazione incipiente *r* ed *s*, corrispondono due curve di fine di trasformazione, delle quali — come è ben noto per molti casi analoghi — è difficilissimo determinare con precisione l'andamento: esso è all'incirca quello delle due curve punteggiate *t* ed *u*.

Nelle curve di raffreddamento delle leghe contenenti fra il 27 % e il 31,8 % di stagno, oltre ai due intervalli, rispettivamente di solidificazione e di trasformazione, dei quali abbiamo già parlato, si osserva un *arresto* a 480°, corrispondente alla separazione dell'eutectico L. — La durata di tale arresto (rappresentata nel diagramma, nel solito modo, dalla linea US) è massima per la lega al 27% di stagno, e diminuisce gradualmente coll'aumentare della quantità di stagno, per annullarsi nel punto S, quando la percentuale dello stagno ha raggiunto il valore 31, 8% corrispondente alla formola Cu_4Sn. — Ciò dimostra che lungo il tratto LT della curva *r* ha luogo la separazione primaria del composto Cu_4Sn, e poi dell'eutectico L. — Anche l'esame microscopico conferma queste conclusioni tratte dall'analisi termica. — Abbiamo, infatti, già veduto (Fotogramma 6) come la lega al 27% di stagno contenga la massima quantità dell'eutectico L, essendo formata esclusivamente da esso. — I fotogrammi 7, 8 e 9 (Tav. II. — Ingrand. 250 diam. — Attacco al $FeCl_3+HCl$, seguito da una seconda levigazione all'ossido di cromo) riproducono la struttura di tre bronzi, rispettivamente al 28, 5 %, 30, 2 %, e 31, 8 % di stagno: in essi risulta evidente come la quantità del composto Cu_4Sn (lobi chiari omogenei) aumenti col crescere della quantità di stagno, mentre contemporaneamente diminuisce la quantità dell'eutectico L (reticolato scuro del fotogramma).

Che realmente i sottili filamenti che costituiscono il reticolato scuro del fotogramma 9 siano ancora formati dal'eutectico L, è dimostrato dal fotogramma 10 (Tav. II — Ingrand. 250 diam. — Attacco all'HCL$+FeCl_3$ seguito da una seconda levigazione al-

l'ossido di cromo): questo riproduce *la stessa* lega al 31, 8%, di stagno rappresentata dal fotogramma 9: ma in un punto nel quale, essendosi i cristalli Cu_4Sn formati con dimensioni maggiori (massa chiara omogenea che circonda la striscia centrale di eutectico), la quantità dell'eutectico che ha dovuto separarsi ai loro orli risultò maggiore e meno suddivisa di quanto non sia nei filamenti del fotogramma 9, talchè ne può risultare evidente la struttura lamellare caratteristica ([1]).

Quanto alla curva *s*, è naturale che — poichè essa è continua — lungo di essa si separi dalla soluzione solida sempre lo stesso composto, sotto forma di una modificazione polimorfica incapace di dare soluzioni solide, contrariamente a ciò che avviene per la prima modificazione, stabile al di sopra della curva TP. Ora abbiamo veduto che in P si separa il composto Cu_3 Sn: dovrà dunque essere appunto il composto Cu_3 Sn quello alla cui separazione primaria sono dovuti gli intervalli di trasformazione i cui punti iniziali costituiscono la curva *s*. Come è noto da un gran numero di casi analoghi, i cristalli del composto Cu_3Sn separatisi lungo la curva *s*, giunti alla temperatura del punto T (in cui la curva *s*, taglia la curva *r*, lungo la quale, come abbiamo dimostrato, si separa il composto Cu_4Sn) debbono reagire con quanto rimane di soluzione solida più ricca di rame, trasformandosi parzialmente nel composto Cu_4Sn.

Non insistiamo su questo fenomeno, che si presenta frequentemente nella cristallizzazione delle *soluzioni liquide* e che è stato per esse più volte studiato. Notiamo però che — per quanto ne risulta — è questo il primo caso in cui la trasformazione ha luogo così nettamente in una *soluzione solida* ([2]).

Il fotogramma 11 (Tav. II — Ingrand. 250 diam.) rappresenta un bronzo al 35,7% di Sn, semplicemente levigato all'ossido di cromo e senza alcun attacco: in esso appaiono — accanto a grandi cristalli chiari del composto Cu_3Sn, rimasti inalterati per la piccola quantità di soluzione solida residua, insufficiente a trasformarli totalmente nel composto Cu_4Sn — i prodotti della decomposizione

([1]) Ci accorgiamo all'ultimo momento che tale struttura — evidentissima nella fotografia — non appare chiara nelle mediocri riproduzioni fotomeccaniche (della Casa Calzone di Roma) qui unite. E' però evidente — anche nella riproduzione — la forma caratteristica dei lembi dell'eutectico, talchè non può sorgere dubbio sulla natura di questo costituente.

([2]) Gli arresti sulla orizzontale T sono, in questo caso, piccolissimi.

che un'altra parte dei cristalli stessi Cu_3Sn hanno subito alla temperatura del punto T. Tale struttura — che pel suo aspetto potrebbe essere erroneamente ritenuta quella di un miscuglio eutectico — appare anche più evidente nel fotogramma 12 (Tav. II — Ingrand. 250 diam.), il quale riproduce la stessa lega al 35,7°/₀ di stagno rappresentata dal fotogramma 11, ma attaccata leggermente con acido nitrico: in questo fotogramma la grossezza delle lamine nelle quali si è scisso uno dei cristalli di Cu_3Sn (a destra) toglierebbe di mezzo la possibilità di cadere nell'errore al quale abbiamo accennato poco fa, di ritenere si tratti di un eutectico. La stessa lega attaccata ancora più profondamente con acido nitrico, e sottoposta poi ad una seconda levigazione atta a portar via dalla superficie l'acido stannico formatosi per l'azione di questo reattivo, mostra ancor più chiaramente la sua struttura caratteristica (Fotogramma 13 — Tav. III. Ingrand. 250 diam.).

Stabilite così per sommi capi le condizioni di equilibrio del sistema Cu — Cu_3Sn (che abbiamo veduto corrispondere alla prima « metà » del diagramma completo di equilibrio del sistema Cu — Sn) ponendo in evidenza quanto di *caratteristico* esso presenta, col fissare la posizione e la natura delle curve di equilibrio monovariante — e quindi dei campi di equilibrio bivariante e dei punti di equilibrio invariante, — dovremmo ora analizzare partitamente il modo di comportarsi nel raffreddamento di tutte le leghe di questa prima serie, e la loro struttura. Ma questo lavoro di esposizione — d'altronde troppo lungo e tedioso — sarebbe del tutto inutile, poichè sebbene alcuni degli elementi del nostro diagramma (quali, il campo *chiuso* $O\beta\gamma$; l'intervallo OL; la curva spezzata PTL nel solido; . . . ecc.) rappresentino casi non ancora osservati in pratica, pure essi erano in parte preveduti, ed in parte avrebbero potuto esserlo facilmente, in base alla teoria generale degli equilibri dei sistemi eterogenei. Sarà dunque facile — poichè il diagramma risulta dall'unione di elementi tipici conosciuti — l'analizzare in base al diagramma stesso il comportamento e la struttura di qualsiasi lega in esso compresa ([1]).

([1]) A chi desiderasse fare questo esame analitico, che qui omettiamo per brevità, potranno servire di guida gli studi del Roozeboom (Vedi specialmente Zeitschrift für physikalische Chemie - 30 (1899) - p. p. 385-429), ovvero il « Lehrbuch der allgemeinen Chemie » dell'Ostervald, (sopratutto il Vol. II. Parte III. [Seconda parte], riguardante le soluzioni solide).

Del resto si troveranno utili indicazioni — se bene esposte assai in breve — nel libro pubblicato recentemente dal Ruer sotto il titolo « Metallographie in elementarer Darstellung »

Passiamo invece allo studio della seconda « metà » del diagramma: di quella parte, cioè, che abbiamo detto potersi considerare come costituente il diagramma completo di equilibrio del sistema Cu_3Sn — Sn; limitandoci, anche per questa parte, a discutere ciò che di caratteristico presenta il sistema speciale del quale ci occupiamo, e lasciando da parte tutte quelle considerazioni e quelle deduzioni che possono facilmente ricavarsi dagli elementi del diagramma che tracceremo, in base alle conoscenze già acquisite per altri casi simili largamente studiati.

L' aggiunta di una piccola quantità di stagno al composto Cu_3Sn ne abbassa (come di regola accade) il punto di solidificazione: le leghe contenenti un po' più del 38,34 % di stagno fondono a temperature a mano a mano decrescenti col crescere della quantità di stagno, e l'andamento delle loro curve di raffreddamento (le quali presentano un *intervallo* di solidificazione) mostra che da esse si separano soluzioni solide dello stagno nel composto Cu_3Sn. Dal punto D debbono perciò partire due curve discendenti: la prima — DE — luogo dei punti corrispondenti all'inizio della cristallizzazione della soluzione solida; la seconda DR corrispondente alla fine della cristallizzazione stessa. Come è ben noto, questa seconda curva non è che la continuazione della curva ζD: la curva complessiva ζDR ha in D un punto di flesso colla tangente orizzontale.

D' altra parte, poi, il punto di trasformazione del composto Cu_3Sn nella modificazione polimorfica incapace di formare soluzioni solide, deve anch'esso abbassarsi a mano a mano che aumenta la concentrazione dello stagno nelle soluzioni solide che si separano lungo la curva DR; analogamente a quanto avveniva per le soluzioni solide ζD, a sinistra del punto D, per le quali i punti di trasformazione analoghi a P si spostano coll'aumentare della quantità di rame lungo la curva *s*. In altre parole, la curva dei punti di trasformazione dovrà avere un massimo in P, corrispondente alla composizione del composto Cu_3Sn (38,34 % di stagno). Anche nel ramo discendente PR (la cui posizione è una prova di più del fatto che dai liquidi la cui composizione è compresa fra D ed E si separano da prima soluzioni solide) il *punto* di trasformazione P diventa un *intervallo* di trasformazione.

A 625° la curva di trasformazione PR taglia la curva della

fine di solidificazione DR: ora, poiché da tutte le leghe la cui composizione è compresa fra R ed E si separano soluzioni solide la cui composizione varia, coll'abbassarsi della temperatura, lungo tutta la curva DR, ne segue che tutte queste soluzioni solide dovranno scindersi in stagno e Cu_3Sn (nella modificazione non miscibile allo stato solido collo stagno), quando la temperatura si abbassa fino al punto R. — A 625° cessa dunque completamente la miscibilità allo stato solido fra il composto Cu_3Sn e lo stagno. — E realmente in tutte le curve di raffreddamento delle leghe la cui composizione è compresa fra R. (circa 41,5 % di stagno) ed E (circa 58 % di stagno) si presenta un arresto di temperatura a 625°.

Ciò posto, onde stabilire con precisione i fenomeni che si compiono a temperatura inferiore a 625° in tutte le leghe contenenti fra il 38,34 % e il 100 % di stagno, cominceremo coll'esporre i fenomeni termici che si osservano nel raffreddamento di tali leghe: vedremo come tali fenomeni presentino alcune notevoli anomalie, che potrebbero condurre ad una interpretazione erronea delle condizioni di equilibrio, qualora non fosse possibile darne una spiegazione precisa e chiara in base ai risultati dell'esame microscopico.

Per la lega contenente il 38,34 % di stagno non si osservano nella curva di raffreddamento altre singolarità al di sotto dell'arresto della velocità di raffreddamento, corrispondente alla trasformazione che ha luogo nel punto P.

Nelle curve di raffreddamento delle leghe la cui composizione è compresa all'incirca fra il 39 e il 41 % di stagno si osserva — al di sotto della curva PR — soltanto un brevissimo arresto nell'abbassamento della temperatura, a 220°.

La curva di raffreddamento della lega al 42 % di stagno presenta un sensibile arresto a 400°, ed un secondo a 220°, un po' più lungo di quello corrispondente constatato per le leghe più povere di stagno.

Per la lega al 45 % di stagno l'arresto a 400° diventa pronunziatissimo, ed aumenta anche la durata dell'arresto a 220°.

Coll'aumentare della quantità di stagno diminuisce gradualmente la durata dell'arresto a 400°, tanto che nella lega all'87 % di stagno, tale arresto non può quasi più essere constatato coi mezzi ordinari. — Contemporaneamente all'abbreviarsi dell'arresto a 400°, va diventando invece sempre più lungo l'arresto a 220°;

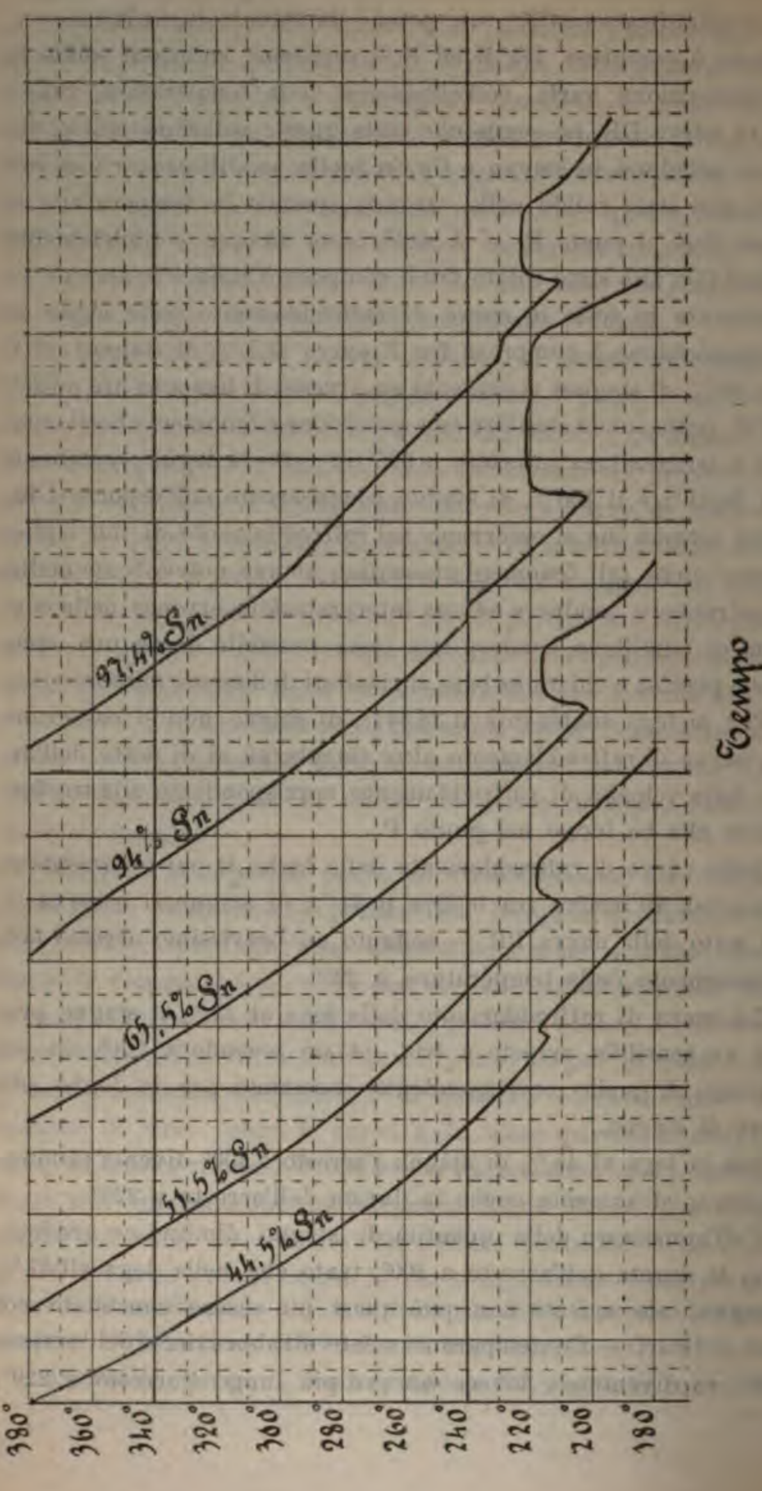

97,4% Sn
94% Sn
67.5% Sn
57.5% Sn
44.5% Sn
380°
360°
340°
320°
300°
280°
260°
240°
220°
200°
180°
Tempo

FIG. 1.

ed esso è accompagnato, quando la quantità dello stagno supera il 43 %, da forti fenomeni di soprafusione. — La figura qui unita (fig. 1) rappresenta il tratto inferiore delle curve di raffreddamento delle leghe contenenti rispettivamente il 45 %, il 51 %, il 65 %, il 94 %, e il 97 % di stagno. — Si vede da questa figura come la soprafusione raggiunga talora quasi i 20°.

Le leghe contenenti oltre il 58 % di stagno — composizione corrispondente al punto E, limite estremo dell'intervallo di miscibilità allo stato solido del composto Cu_3Sn collo stagno — cominciano a deporre cristalli di sostanze uniche — e non più di soluzione solide — alle temperature corrispondenti, per le vario concentrazioni a mano a mano crescenti, ai punti della curva EFGH. — Tale curva appare — entro i limiti degli errori sperimentali — del tutto uniforme e costituita da un solo ramo.

La lega al 94,7 % di stagno si solidifica intieramente a temperatura costante a 220°.

Le leghe contenenti dal 94,7 % al 100 % di stagno cominciano a cristallizzare lungo la curva HI, e presentano nelle loro curve di raffreddamento prolungati arresti a 220°, accompagnati da forti fenomeni di soprafusione.

Abbiamo indicato nel diagramma le durate relative degli arresti di temperatura che si osservano per le varie leghe a 400° e a 220°, riportando, secondo il solito, sotto le rette VF ed XHK dei segmenti verticali proporzionali agli arresti stessi, e congiungendo colle linee tratteggiate VYF ed XZK gli estremi inferiori di tali segmenti.

Parrebbe ora facile interpretare tutti questi fenomeni in base ai criteri generali dell'analisi termica, quali furono introdotti, sopra tutti, dal Tammann.

Tale interpretazione — che tra breve dimostreremo del tutto erronea — sarebbe evidentemente la seguente: il composto Cu_3Sn che si separa lungo la linea PREFGH (rispettivamente, dalle soluzioni solide, lungo il tratto PRE, e dalle miscele liquide lungo il tratto successivo EFGH) subirebbe a 400° una trasformazione polimorfica, accompagnata da un *debole* sviluppo di calore, corrispondente ai brevi arresti che si osservano nelle curve di raffreddamento delle varie leghe, a quella temperatura. Al di sotto di 400° dovrebbe continuare la cristallizzazione primaria del composto

Cu_3Sn fino a che a 220° il composto Cu_3Sn e lo stagno dovrebbero cristallizzare insieme.

Questa interpretazione dei fatti parrebbe chiaramente confermata dall'andamento delle due curve VYF e KZX, rappresentanti rispettivamente le durate della trasformazione polimorfica a 400° e della cristallizzazione eutectica a 220°, in funzione della concentrazione. La prima, infatti, segna una diminuzione degli intervalli di trasformazione coll'aumentare della quantità dello stagno (e, quindi, col diminuire della quantità del composto Cu_3Sn); mentre la seconda mostra come gli intervalli della cristallizzazione eutectica presentino un massimo in corrispondenza del punto più basso, H, della curva di cristallizzazione, e si annullino appunto per le concentrazioni corrispondenti al composto Cu_3Sn ed allo stagno puro.

Dobbiamo però subito notare che, anche in base all'analisi termica, sorge una difficoltà contro questa interpretazione così semplice. Se, infatti, il calore che si svolge in piccola quantità a 400° fosse dovuto ad una semplice trasformazione polimorfica del composto Cu_3Sn, l'entità di tale sviluppo — e quindi la durata relativa degli arresti di temperatura ad esso corrispondenti nelle curve di raffreddamento — dovrebbe aumentare costantemente da F a V, raggiungendo un massimo in questo punto, corrispondente alla composizione del composto Cu_3Sn puro. Ora in realtà, se è vero che gli arresti di temperatura a 400° crescono partendo da F verso V, sta però il fatto che il loro massimo corrisponde, non già alla composizione V, del composto Cu_3Sn, ma ad un punto situato sulla retta VF un po' a destra di V, corrispondente ad una lega contenente più stagno di quanto non ne contenga il composto Cu_3Sn. Ed anzi, per le leghe contenenti una quantità di stagno compresa fra quella corrispondente al composto Cu_3Sn e quella corrispondente al punto di massima durata dell'arresto di temperatura a 400° (composizione che può fissarsi a circa 43 % di stagno), la durata degli arresti va diminuendo rapidamente col diminuire della quantità di stagno, *annullandosi* appunto per la concentrazione corrispondente al composto Cu_3Sn puro.

Lasciando, per ora, da parte questa difficoltà — della quale daremo fra breve una spiegazione esauriente — vediamo quale dovrebbe essere la struttura delle varie leghe contenenti dal 38,34 %

al 100 % di stagno, qualora l'interpretazione del diagramma, quale l'abbiamo esposta or ora, fosse esatta.

La lega al 38,34 % di stagno dovrebbe essere costituita da una massa uniforme: la modificazione del composto Cu_3Sn, stabile al di sotto di 400°. E in realtà, secondo abbiamo già detto, tale è appunto la struttura di quella lega.

Aumentando la quantità di stagno — ma prima di raggiungere per essa il valore (circa il 43 %) al quale abbiamo veduto cominciare a manifestarsi il fenomeno di soprafusione nella formazione dell'eutectico H — le leghe raffreddate lentamente dovrebbero essere formate semplicemente dai cristalli del composto Cu_3Sn (nella sua forma stabile sotto i 400°) separati dall'eutectico H, in quantità crescente col crescere della quantità di stagno.

Ora, se osserviamo il fotogramma 14 (Tav. III Ingrand. 250 diam.) il quale riproduce un bronzo al 38,6 % di stagno (contenente, quindi, soltanto il 0,26 % di stagno più di quanto corrisponderebbe al composto Cu_3Sn), non attaccato con alcun reattivo, ma semplicemente levigato all'ossido di cromo, non troviamo traccia di eutectico, ma possiamo riconoscere grandi cristalli violacei (che nella fotografia appajono i più scuri) corrispondenti per tutte le loro proprietà (colore, durezza, difficile solubilità negli acidi.... ecc.) ai cristalli del composto Cu_3Sn, costituenti la massa omogenea della lega 38,34 % di stagno; e attorno a questi delle sottili lamine di una sostanza bianca, lucente, dura, anch'essa difficilmente solubile negli acidi. Questi due costituenti si distinguono meglio, e mostrano più nettamente la loro omogeneità, sulla superficie metallica attaccata a caldo per 30"-50" con acido nitrico al 20 %, e sottoposta poi ad una seconda levigazione accurata all'ossido di cromo (vedi fotogramma 15 Tav. III Ingrand. 250 diam.)

Aumentando di un poco la quantità dello stagno — pur mantenendola al di sotto del 43 % – comincia, bensì, a comparire l'eutectico, ma continua a rimanere attorno ai cristalli violacei (Cu_3Sn) l'orlo omogeneo bianco, che abbiamo già trovato or ora nelle leghe più povere di stagno. Il fotogramma 16 (Tav. III Ingrand. 250 diam. Semplice levigazione all'ossido di cromo) rappresenta appunto un bronzo al 40,5 % di stagno: in esso appaiono evidenti le macchie nere dell'eutectico, contenuto nelle zone sottili chiare.

Ora — poichè non possiamo ammettere come equilibrio stabile quello di un sistema di due componenti nel quale continuano a coesistere alla temperatura ordinaria, col variare della composizione, due fasi distinte accanto al loro eu'ectico — dovremo necessariamete ritenere una delle due sostanze omogenee che si presentano nelle leghe contenenti fra il 40 % e il 43 % di stagno, come residuo di una trasformazione incompleta o come un prodotto extra-eutectico, dovuto ad un fenomeno di soprafusione. Ma abbiamo già detto che per le leghe contenenti meno del 43 % di stagno non si constata alcuna soprafusione: nè possiamo quindi ammettere se non la prima ipotesi. Vedremo fra breve come tale ipotesi sia confermata da altri fatti, e debba quindi considerarsi come giusta.

Aumentando ora la quantità dello stagno oltre il 43 %, cominciano a manifestarsi nella formazione dell'eutectico a 220° i notevoli fenomeni di soprafusione ai quali abbiamo già accennato. Tali fenomeni sono accompagnati dalla comparsa, accanto all'eutectico H, di un terzo costituente extra-eutectico, oltre agli altri due dei quali abbiamo già constatato la presenza anche nelle leghe contenentti meno del 43 % di stagno. Mentre questi ultimi sono duri, difficilmente solubili negli acidi, e prendono facilmente un bel lucido nella levigazione con ossido di cromo, il terzo costituente — che compare contemporaneamente al manifestarsi del fenomeno della soprafusione a 220°, e che possiamo a ragione ritenere dovuto appunto a questo fenomeno — è molle, bianco, solubile nell'acido cloridrico, prende difficilmente il lucido colla levigazione... in breve, esso ha tutte le proprietà dello stagno puro. Il fotogramma 17 (Tav. III. Ingrand. 250 diam.) rappresenta appunto un bronzo al 44,5 % di stagno, pel quale comincia a manifestarsi la soprafusione a 220°, sebbene ancora in debole misura. E' facile distinguere in quella micrografia (ottenuta levigando semplicemente la superficie della lega metallica all'ossido di cromo) accanto ai due componenti che appaiono già nelle leghe più povere di stagno, (alle quali si riferiscono, ad esempio, i tre fotogrammi 14, 15, e 16) un terzo costituente — bianco esso pure come quello lucido formante gli orli dei cristalli violetti — misto ai lembi scuri dell'eutectico; esso si distingue perchè rimane depresso sulla sezione metallica: ciò è dovuto al fatto che, a causa della sua mollezza,

esso si consuma più presto degli altri costituenti, allorchè si leviga la superficie metallica.

Ora è facile spiegare la presenza dello stagno puro extra-eutectico nelle leghe per le quali ha luogo una sopra-fusione nella formazione dell'eutectico. A questo scopo riproduciamo a parte, nella figura qui accanto (Fig. 2), l'ultima porzione del

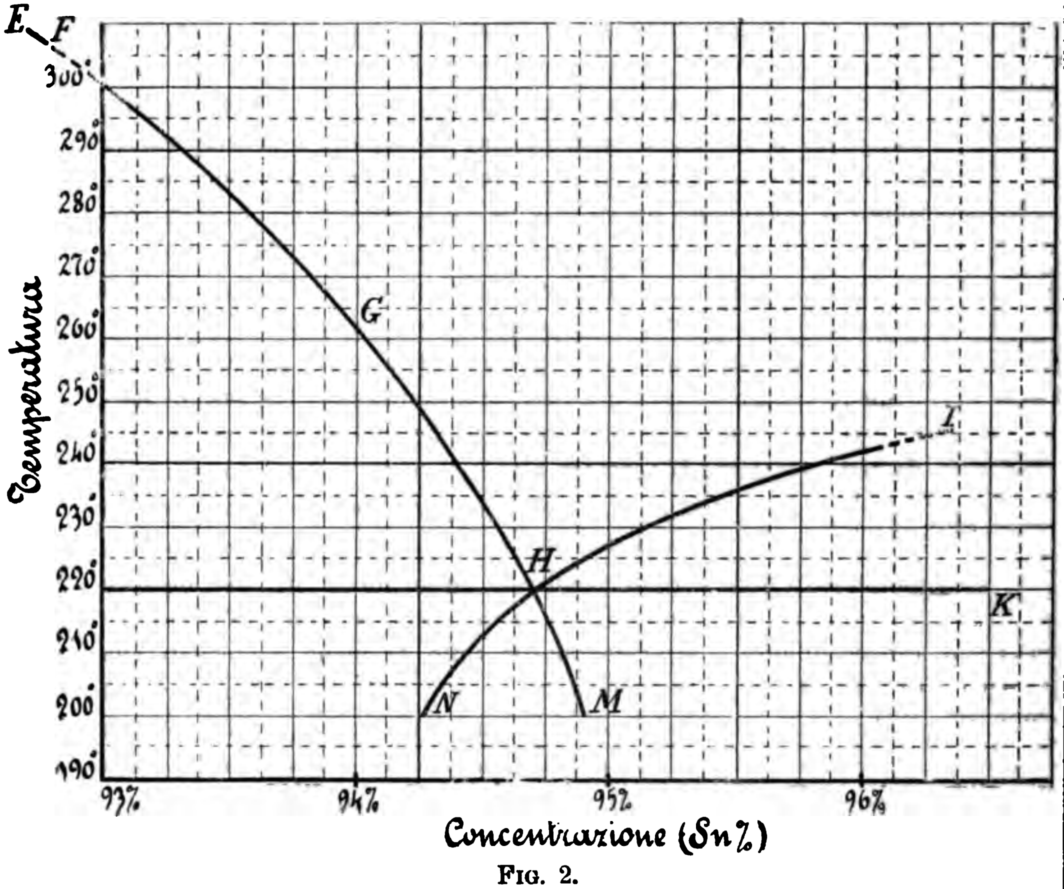


FIG. 2.

nostro diagramma completo, modificandovi un po' la forma e l'inclinazione delle varie curve, per maggior chiarezza. A causa della soprafusione, il composto $Cu_n\ Sn_m$ (qualunque esso sia: e ciò definiremo ben presto) che si separa allo stato solido dalla miscela liquida la cui composizione va variando lungo la curva EFGH continuerà a separarsi (ingrossando i cristalli di esso che si sono già formati) anche al di sotto di 220°, mentre la composizione del

liquido (allo stato di soprafusione) continuerà a variare lungo la curva HM, continuazione della FGH. Allorchè lo stato di equilibrio instabile del liquido soprafuso viene a cessare in M, il liquido stesso si trova soprasaturo rispetto allo stagno, come appare chiaramente dalla posizione del punto M (e di tutti i punti del tratto di curva HM) rispetto alla curva HN, prolungamento della curva IH, i cui punti corrispondono alla concentrazione delle miscele liquide sature di stagno alle varie temperature. Ciò posto, al cessare della soprafusione, dovrà cominciare a cristallizzare lo stagno puro, fino a che, in causa della separazione di stagno e del calore che durante essa si svolge, la composizione del liquido e la temperatura dell'intiero sistema non siano tornate al valore corrispondente al punto H. Raggiunto questo valore della temperatura e della concentrazione, comincerà la separazione isotermica della miscela eutectica di composizione H, e la temperatura del sistema si manterrà costante fino a che tutta la massa non sia solidificata.

Gli stessi tre costituenti extra-eutectici (oltre all'eutectico H, il quale appare sempre nei vari fotogrammi sotto l'aspetto di macchie scure) — cioè i cristalli violacei, limitati da contorni formati da rette spezzate; la sostanza bianca, lucente e dura, formante in parte gli orli dei cristalli violetti e in parte disseminata nella massa sotto forma di cristalli distinti; e lo stagno puro, bianco e molle, che appare nelle sezioni metalliche sotto forma di zone bianche *depresse*, generalmente rigate, facilmente attaccabili dall'acido cloridrico diluito — si presentano in tutte le leghe contenenti una quantità di stagno compresa fra il 43 % e il 91 %. Varia però, col variare della composizione entro questi limiti, la quantità relativa dei tre costituenti e della miscela eutectica: e, precisamente, a mano a mano che aumenta la quantità dello stagno contenuto nelle miscele fuse, diminuisce la quantità dei cristalli violetti, aumentando la quantità della sostanza dura, bianca che si separa sotto forma di *cristalli indipendenti*, e aumenta pure la quantità dell'eutectico; mentre la quantità della sostanza bianca che si forma agli orli dei cristalli violetti, non pare varî regolarmente col variare della concentrazione, ma si mantiene all'incirca costante, dopo aver raggiunto un massimo verso il 42-43 % di stagno. E la quantità dello stagno extra-eutectico, che aumenta dapprima rapidamente coll'aumentare del tenore totale in stagno dal 43 % circa al 70 % (pa-

rallelamente al rapido aumento che in questo intervallo ha luogo pei fenomeni di soprafusione a 220°) si mantiene, da questo punto in poi, all'incirca costante — come costante si mantiene, in questo secondo tratto l'entità dei fenomeni di soprafusione. Quest'ultimo fatto è conferma dell'origine che abbiamo assegnato allo stagno extra-eutectico nelle leghe contenenti fra il 43 % e il 94,7 % di stagno.

I quattro fotogrammi 18 (Tav. III), 19, 20 e 21 (Tav. IV, Ingrand. 250 diam., semplice levigazione all'ossido di cromo) mostrano chiaramente i fatti ai quali abbiamo or ora accennato. Essi riproducono quattro bronzi, rispettivamente al 61 %, al 70 %, al 78,2 % e all'87 % di stagno. In tutti e quattro appaiono evidenti — accanto alle macchie scure dell'eutectico — le sezioni di tre costituenti extra-eutectici: il composto violetto (che appare in falde larghe, limitate da linee spezzate) è successivamente in quantità sempre minore, tanto che nella lega all'87 % di stagno non se ne trovano che pochi cristalli disseminati nella massa (di questi, uno si vede nella parte superiore del fotogramma 21): il secondo composto — bianco, duro — appare in due forme distinte: prima di tutto come *orlo* dei cristalli violetti (e la quantità di questa porzione non pare variare regolarmente colla composizione, poichè, mentre è notevole al 70 % e al 78 % di stagno, è un po' minore pel 61 % e per l'87 %), e poi come cristalli indipendenti, la cui quantità aumenta coll'aumentare della concentrazione dello stagno, come si vede bene dai quattro fotogrammi. (Nel fotogramma 21 un grosso cristallo di questo composto, accompagnato da altri cristalli più piccoli, attraversa il centro del campo in direzione orizzontale). Infine lo stagno extra-eutectico (che appare nei fotogrammi sotto forma di macchie bianche striate, più depresse degli altri costituenti) aumenta da prima notevolmente dalla lega al 61 % a quella al 70 %, per mantenersi poi all'incirca in quantità costante coll'ulteriore aumento del tenore totale dello stagno.

La realtà dell'esistenza dello stagno extra-eutectico nelle leghe povere di rame, è ancora confermata dal fatto che è assai facile staccare dalla superficie dei masselli di tutte queste leghe fuse e solidificate lentamente, dei cristalli molli del costituente bianco; il quale, all'analisi risulta formato da stagno puro, o quasi puro.

Nelle leghe contenenti più del 91 % di stagno, i cristalli violetti non si formano più. Il fotogramma 22 (Tav. IV. — Ingrand. 250

diam. — Semplice levigazione all'ossido di cromo) rappresenta un bronzo al 94 % di stagno. In esso appaiono — oltre all'eutectico H scuro, e allo stagno extra-eutectico, bianco e molle — grandi cristalli del composto bianco, lucido. Quest'ultimi cristalli risultano, nel fotogramma, più scuri dello stagno; poichè — seguendo un ingegnoso artificio suggerito dall'Osmond per porre in evidenza, l'uno accanto all'altro, due costituenti di ugual colore, ma di durezza diversa — dopo aver prolungato di molto la levigazione in modo da portare il livello delle zone di stagno assai più in basso di quelle del composto bianco più duro, abbiamo fatto la fotografia avvicinando la superficie metallica levigata all'obbiettivo, un po' più di quanto non corrispondesse ad una esatta messa a fuoco: in tal modo, come è noto, la superficie in rilievo appare più oscura di quella depressa.

Nella solidificazione di miscele fuse contenenti dal 94,5 % al 100 % di stagno, cristallizza da prima lo stagno puro; e la cristallizzazione primaria dello stagno continua ancora molto al di sotto della temperatura eutectica (220°), per un fenomeno di soprafusione inverso di quello che abbiamo già constatato per le leghe contenenti dal 43 % al 94,7 % di stagno.

Cessata la soprafusione, ha luogo la formazione di cristalli extra-eutectici del composto bianco duro, fino a che la temperatura e la concentrazione non abbiano di nuovo raggiunto i valori rappresentati dal punto H: allora ha luogo la cristallizzazione dell'eutectico, formato dai due costituenti separatisi da prima in modo indipendente.

I due fotogrammi 23 e 24 (Tav. IV. Ingrand. 250 diam. Attacco con $HCl+FeCl_3$, seguito da una seconda levigazione) rappresentano due punti diversi della sezione di uno stesso bronzo al 97,4 % di stagno. In esso appaiono chiaramente in rilievo sulla massa molle di stagno, da prima cristallizzata, i cristalli del composto bianco duro, dotati della forma caratteristica compenetrata da cavità e rientranze, che Heycock e Neville spiegano mediante varie ipotesi, ritenute da essi stessi poco verosimili.

Tenendo invece conto del fatto che quei cristalli si sono formati, al cessare della soprafusione, *intorno* ai cristalli di stagno, già da prima formati, (e che non sono affatto scomparsi in se-

guito, come vorrebbero Heycock e Neville) la loro forma caratteristica appare del tutto naturale.

Vediamo ora come la struttura di queste leghe, che non può evidentemente spiegarsi nel modo al quale abbiamo poco fa accennato, quale risulterebbe immediatamente dall'interpretazione più semplice dei fenomeni termici, possa invece ricevere una interpretazione chiara, quando si tenga conto del tempo occorrente per le varie trasformazioni, e quando si dia un significato un po' diverso allo svolgimento di calore che ha luogo a 400°.

Basta perciò ammettere che a 400° il composto Cu_3Sn, che cristallizza lungo le curve PREF sotto forma di cristalli duri di color violaceo, non subisca già una trasformazione polimorfica, conservando la sua composizione chimica, ma reagisca chimicamente coll'eccesso di miscela ricca di stagno, che rimane ancora allo stato liquido, per formare un composto più ricco di stagno — probabilmente (anche in accordo colle analisi eseguite da Heycock e Neville) CuSn —, di color bianco, duro e lucente.

Ora è evidente che le leghe contenenti solo un po' più di stagno di quanto corrisponde al composto Cu_3Sn (38,34 %) — ad esempio la lega al 38,6 % rappresentata dal fotogramma 14 — si trasformeranno quasi totalmente lungo la curva PR nel composto violetto Cu_3Sn, nè conterranno più a 400° che una piccolissima quantità di stagno in eccesso, capace di reagire col composto Cu_3Sn: per queste leghe dovrà dunque essere piccolissima la quantità di calore che si svolge a 400°, e quindi brevissimo l'arresto che nelle loro curve di raffreddamento si manifesta a tale temperatura. Ciò che è appunto conforme a quanto si osserva, come già dicemmo, in realtà, ed appare nel diagramma, a destra e nella vicinanza del punto V. Conseguenza, poi, di tutto ciò, è il fatto che, pur essendo piccola la velocità della reazione che si compie a 400° fra lo stagno e il composto Cu_3Sn, pure, coll'ordinaria velocità di raffreddamento da noi adoperata, essa è sufficiente ad assorbire intieramente il piccolo eccesso di stagno disponibile: così che non ne rimarrà più per la formazione dell'eutectico a 220°, e la lega dovrà risultare formata semplicemente dai cristalli violetti del composto Cu_3Sn che non hanno potuto trasformarsi a 400° per mancanza di stagno, e di una piccola quantità del composto bianco (CuSn) formatosi

sugli orli di quei cristalli, dove essi erano in contatto collo stagno in eccesso.

Tale è appunto la struttura della lega al 38,6 % di stagno, quale appare nei fotogrammi 14 e 15.

Allorchè la quantità di stagno aumenta, la debole velocità della reazione che si compie a 400° fra il composto Cu_3Sn e lo stagno del liquido, che rimane ancora tale a quella temperatura per formare il composto bianco duro (CuSn), fa sì che non tutto lo stagno abbia il tempo di reagire prima che la temperatura si sia abbassata tanto da far divenire addirittura trascurabile la velocità di quella reazione. Segue da ciò che, col crescere della quantità di stagno, lo spessore degli *orli* bianchi del composto duro (CuSn) che si formano attorno ai cristalli violetti del composto Cu_3Sn, crescerà da prima rapidamente, ma raggiungerà presto un massimo — che rimarrà poi, indi innanzi, costante — allorchè la quantità di stagno disponibile nel liquido, sarà divenuta maggiore di quella che — data la piccola velocità della reazione che si compie a 400° — ha il tempo di reagire coi cristalli del composto Cu_3Sn, per formare l'orlo bianco. L'eccesso di soluzione liquida che non ha avuto il tempo di reagire a 400°, si solidifica poi a 220° nell'eutectico H, dopo aver deposto lungo la curva FGH dei cristalli « indipendenti » del composto bianco (CuSn), in quantità sempre crescente col crescere del liquido residuo, e quindi col crescere del tenore complessivo in stagno: ciò che abbiamo veduto apparire confermato all'evidenza dall'esame dei quattro fotogrammi 18, 19, 20 e 21.

Quanto abbiamo detto spiega anche chiaramente come le quantità dell'eutectico H (formato, secondo ciò che abbiamo veduto, di stagno e del composto bianco duro CuSn) e, quindi, le durate della cristallizzazione eutectica, rappresentate, nel modo che abbiamo detto, dalla linea KZX — invece di annullarsi per la concentrazione corrispondente al composto CuSn puro, si mantengano notevoli anche per concentrazioni assai minori dello stagno, nè si annullino se non in vicinanza della concentrazione corrispondente alla composizione del composto Cu_3Sn. Infatti, poichè la reazione che si compie a 400° non ha che una debole entità, è evidente che il residuo liquido — la cui composizione varia lungo la curva EFGH, fino a che si rapprende in H nella massa eutectica (Sn-CuSn)

— dovrà comportarsi in tutto e per tutto (salvo le piccole differenze dovute alla piccola quantità di esso che ha reagito a 400°) come se fosse il residuo della cristallizzazione primaria di Cu_3Sn. In altre parole — mentre se la reazione a 400° fosse completa il residuo liquido (e quindi l'eutectico) dovrebbe venir già a mancare totalmente per tutte le leghe la cui concentrazione, rispetto allo stagno, è uguale o minore di quella corrispondente al composto CuSn (il quale, dopo la trasformazione totale del Cu_3Sn, sarebbe la sola fase solida presente) — pel fatto che tale reazione diviene già incompleta per concentrazioni molto inferiori a quella suddetta (essendo tale anche per concentrazioni di assai poco superiori a quella del composto Cu_3Sn), rimane ancora del residuo liquido (e quindi, in fine, dell'eutectico) fino a concentrazioni prossime a quella del composto Cu_3Sn. E ciò, come abbiamo veduto fino dal principio, potrebbe indurre erroneamente ad ammettere che il secondo elemento costitutivo dell'eutectico H — accanto allo stagno — fosse il composto Cu_3Sn.

È evidente che la durata degli arresti di temperatura che si osservano a 400° nelle curve di raffreddamento delle leghe la cui concentrazione è compresa fra i punti V ed F, debbono essere proporzionali all'entità della reazione che ha luogo a tale temperatura fra i cristalli Cu_3Sn e il liquido residuo. Ora abbiamo veduto (e ne abbiamo indicate le cause) che lo *spessore* dello strato bianco che si forma in seguito a questa reazione ([1]), dopo aver raggiunto un massimo verso una concentrazione del 43-44 $^0/_0$ circa, di stagno, si mantiene poi presso a poco costante col crescere della quantità di stagno: supposto, naturalmente, che si mantenga costante la velocità di raffreddamento complessiva della lega.

Ma abbiamo anche veduto che i cristalli violetti del composto Cu_3Sn, a mano a mano che cresce il tenore in stagno, si formano sempre in quantità minore e in dimensioni sempre più grandi per ogni singolo cristallo (V. i fotogrammi 18, 19, 20, 21): a ciò

([1]) Il fatto che la trasformazione $Cu_3Sn + 2Sn \longrightarrow 3CuSn$ ha luogo per *diffusione* dalla superficie all'interno dei cristalli di Cu_3Sn, dimostra evidentemente la miscibilità allo stato solido dei due composti Cu_3Sn e CuSn, l'uno nell'altro. Comunicheremo presto altri studii che abbiamo in corso su questo fenomeno, il cui andamento pare gettare luce su altri fenomeni analoghi che si compiono in altre leghe metalliche: e sopra tutto in varii acciai speciali.

corrisponde evidentemente uno *sviluppo* minore degli *orli* — e quindi della superficie — dei cristalli [1] e quindi una minore massa totale del composto bianco che si forma a 400° con spessore costante. Ciò spiega la corrispondente diminuzione della durata degli arresti che hanno luogo a 400° nelle curve di raffreddamento, e il loro annullarsi per la concentrazione del punto F (circa 91 % di stagno), per la quale cessano di formarsi i cristalli violetti di Cu_3Sn.

Abbiamo così spiegato la natura delle trasformazioni che si compiono nelle leghe comprese fra il 38,34 % e il 91 % di stagno, ponendola in relazione colla struttura delle leghe stesse e coll'andamento delle loro curve di raffreddamento, quale risulta dal nostro diagramma complessivo: e, sopra tutto, abbiamo definito le cause delle anomalie che presentano le due curve VYF e KZX.

Variando la velocità di raffreddamento delle varie leghe, varia naturalmente anche l'andamento *quantitativo* dei vari fenomeni: e ciò sopra tutto nel senso che, diminuendo di molto la velocità di raffreddamento, la reazione che si compie a 400° diventa un po' più estesa, e si forma un po' più del composto bianco costituente gli orli dei cristalli di Cu_3Sn. Ma questa reazione è tanto lenta, che in pratica non si giunge a renderla completa, nemmeno mantenendo la lega ad una temperatura di poco inferiore a 400° durante una ventina di giorni [2]: talchè, anche per raffreddamenti lentissimi, i fenomeni sono, *qualitativamente*, quelli che abbiamo descritti; e le due curve VYF e KZX manterranno in ogni caso il loro andamento, nè potranno variare se non per una maggiore o minore curvatura rispetto alle rette VF e XH.

Abbiamo già veduto come nelle leghe contenenti più del 91 % di stagno (al di là, cioè, del punto F) non si formino più i cristalli violetti di Cu_3Sn; ciò che dimostra ancora una volta come al di sotto di 400° questo composto non possa esistere in equilibrio con

[1] Parliamo sempre di *orli* dei cristalli in luogo di *superficie*, perchè sono appunto gli orli delle sezioni dei cristalli che appaiono nelle micrografie. Le due parole — nel senso in cui noi le adoperiamo — possono sostituirsi evidentemente l'una all'altra, poichè lo sviluppo degli orli della sezione del cristallo cresce col crescere della superficie: e inversamente.

[2] Conducono a questa conclusione le esperienze di Heycock e Neville (l. c.) interpretate in base al nostro diagramma.

un liquido ricco di stagno, ma reagisca con questo per formare il composto CuSn che cristallizza lungo la curva FH.

Del comportamento delle leghe contenenti più del 91 % di stagno, e dei fenomeni di soprafusione che hanno luogo a 220°, abbiamo già parlato prima. Facciamo ancora soltanto notare come il punto F debba corrispondere necessariamente ad un gomito della curva di solidificazione costituendo il punto di connessione della curva di solidificazione, del composto Cu_3Sn (EF) con quella del composto CuSn (FGH). Tale gomito non è però abbastanza marcato per risultare evidente nella determinazione sperimentale delle due curve.

Faremo infine notare — sebbene intendiamo ritornare più tardi sopra questo argomento, allorchè sarà completo l'ulteriore materiale sperimentale che andiamo raccogliendo — come le osservazioni che precedono diano una chiara spiegazione di molte anomalie che si presentano nelle applicazioni industriali dei bronzi.

Così, è ben noto come assai di frequente i bronzi — e sopra tutto quelli ad alto tenore di stagno — presentino delle variazioni apparentemente del tutto accidentali delle loro proprietà meccaniche: tanto che varii bronzi di ugual composizione, raffreddati con uguale lentezza, presentano quasi sempre coefficienti di resistenza ai varii sforzi, assai diversi. Ora, l'esame microscopico dimostra chiaramente come tali differenze vadano sempre collegate a differenze nella quantità di stagno contenuto allo stato extra-eutectico nella lega, e quindi — per quanto abbiamo detto prima — a differenza dell'entità dei fenomeni di soprafusione che hanno luogo durante la solidificazione della lega. Tali fenomeni, poi, sono tanto maggiormente sviluppati, quanto maggiore è la *quiete*, nella quale ha avuto luogo la solidificazione.

E' facile vedere l'importanza pratica di questa osservazione. Essa, però, ne acquista una assai maggiore, quando sia posta in relazione con una serie di fenomeni anormali che si presentano nella fabbricazione e nei varî trattamenti termici degli acciaj.

Lunghe serie di osservazioni ci hanno dimostrato come la presenza della cementite e della ferrite extra-eutectiche più volte osservate negli acciaj rispettivamente ipo- e iper-eutectici, come pure la coesistenza delle due fasi sotto tale forma, siano appunto dovute a fenomeni di soprafusione del tutto analoghi a quelli dei

quali abbiamo sopra parlato. L'importanza di questi fatti per le proprietà meccaniche degli acciaj è da molto tempo conosciuta: ma, non ostante le lunghe discussioni alle quali i fatti stessi hanno dato luogo (¹), la loro causa era rimasta finora ignota. Ed è soltanto l'analogia coi fenomeni di soprafusione, i quali — come abbiamo veduto — sono causa della presenza dello stagno extra-eutectico, accanto al composto CuSn ed all'eutectico CuSn-Sn, che ci ha condotto a spiegare il fenomeno anormale che si presenta per gli acciaj, e ci ha indicato la via per impedirlo (²).

Un altro uso pel quale sono di frequente adoperati i bronzi, è la costruzione degli specchi metallici per apparecchi ottici. I bronzi che abitualmente si adoperano per tale uso sono quelli contenenti dal 33 al 35 °/₀ di stagno: le leghe contenenti una maggiore quantità di stagno non si prestano bene allo scopo: ciò che si spiega perfettamente pel fatto che, aumentando la quantità di stagno, compare — come abbiamo veduto — l'eutectico CuSn-Sn, incapace di prendere il lucido mediante levigazione. (Ciò che risulta chiaramente da tutte le micrografie qui unite, riproducenti metalli con più del 38 °/₀ di stagno, levigati a basso-rilievo).

Ma abbiamo veduto che un raffreddamento lentissimo (o un riscaldamento verso 390°, prolungato per molto tempo) rendono più completa la reazione fra i cristalli violetti di Cu_3Sn e il liquido ricco in stagno, favorendo la formazione del composto CuSn — bianco duro e lucente — a detrimento della quantità di eutectico. E' dunque da prevedersi che un tale trattamento termico dovrà permettere di ottenere migliori metalli da specchi, con bronzi sensibilmente più ricchi di stagno di quanto non lo siano quelli impiegati ordinariamente a tale scopo. L'esperienza ci ha dato la piena conferma delle nostre previsioni.

Stabilite così le condizioni complete d'equilibrio del sistema rame-stagno, ci accingiamo allo studio di alcune leghe ternarie usate nelle industrie, derivate da quel sistema: studio che potrà risultare più rigoroso di quelli fatti fino ad oggi, senza la base ne-

(¹) Vedi ad esempio: E. F. Lange; A. Sauveur; H. M. Howe: « The Metallographist ». (Vol. 6 - 1903).

(²) Notiamo qui ch[illegible] la presenza della ferrite extra-eutectica in un acciajo ipereutectico è [illegible] alla eterogenità della concentrazione del carbonio nella massa di martensite costituente il prodotto di solidificazione primario.

cessaria di una più compiuta conoscenza del sistema binario fondamentale.

Del resto, anche lo studio del sistema binario rame-stagno non può dirsi compiuto; e risultati interessanti abbiamo già ottenuti noi stessi dallo studio delle tensioni elettrolitiche dei vari costituenti, secondo il metodo proposto altra volta da uno di noi.

Roma, Istituto Chimico della R. Università, Luglio 1908.

Sulla preparazione dell'uranio.

Nota di F. GIOLITTI e G. TAVANTI.

Dovendo preparare una serie di leghe dell'uranio con varii altri metalli, ci si presentò come primo problema quello di decidere quale dei vari metodi proposti per la preparazione dell'uranio metallico fosse il migliore.

Tali metodi possono raggrupparsi in quattro grandi classi. La prima comprende i metodi che si fondano sull'elettrolisi dei composti alogenati dall'uranio ([1]); metodi di difficile applicazione, e che presentano inoltre il grave inconveniente di richiedere l'uso di composti difficili a prepararsi e molto costosi.

La seconda classe comprende i metodi fondati sulla riduzione degli stessi composti alogenati per mezzo dei metalli alcalini (e specialmente del sodio) ([2]): ed anche nell'applicazione di questi metodi si incontrano le stesse difficoltà che rendono difficile l'applicazione di quelli della classe precedente.

I metodi della terza c'asse si fondano sulla riduzione degli ossidi dell'uranio (e specialmente dell'ossido salino U_3O_8) mediante il carbone, nel forno elettrico ([3]): tali metodi — i soli, fra quelli conosciuti, che permettano di ottenere quantità notevoli di uranio metallico (potendosi preparare in una sola volta un lingotto di 150-200 gr. di uranio) — presentano il grave inconveniente di dare — in luogo del metallo puro – una vera *ghisa di uranio*, contenente dal 2 % al 13 % di carbonio. Nè è facile eliminare il carbonio, sia

([1]) Moissan, Le four électrique (Paris 1897).
([2]) Moissan, l. c.
([3]) Moissan, l. c.

direttamente dalla ghisa d'uranio, sia dalle leghe che con essa si possono preparare: chè il metodo proposto dal Moissan, consistente nel sottoporre la ghisa di uranio ad un'operazione di « affinamento » mediante l'ossido salino di uranio U_3O_8, non conduce che all'eliminazione del carbonio da uno strato superficiale della ghisa strato che di rado supera i tre o quattro millimetri di spessore.

Finalmente, la quarta classe comprende i metodi che si fondano sulla riduzione degli ossidi di uranio per mezzo dell'alluminio ([1]). Questi metodi forniscono quasi sempre — in luogo dell'uranio puro — delle leghe dell'uranio coll'alluminio: ma è anche quasi sempre assai facile eliminare per ossidazione l'alluminio dalle varie leghe preparate coll'uranio alluminifero. Talchè pel nostro scopo erano appunto i metodi di questa classe quelli ai quali dovevamo maggiormente rivolgere la nostra attenzione.

Ora, appunto nello studio di questi ultimi metodi — sia per ciò che riguarda la preparazione delle materie prime (ossidi di uranio ed uranati), sia per ciò che riguarda l'andamento del processo di riduzione mediante l'alluminio — avemmo occasione di fare alcune osservazioni, che riteniamo opportuno pubblicare, perchè potranno evitare molti inutili tentativi a chi volesse tentar di applicare tali metodi.

Per l'applicazione dei metodi di quest'ultima classe è, prima di tutto, necessario preparare l'ossido salino d'uranio — U_3O_8 — allo stato di purezza. Ora, tutti i composti di uranio che si trovano in commercio col nome di sali d'uranile « puri » contengono quantità più o meno grandi di sali dei metalli alcalini (e sopra tutto di sodio) sotto forma di sali doppi col sale di uranile. Ed anzi, l'acetato venduto dalle Case Merck e Kahlbaum col nome di « Acetato di uranile puro » non è altro che un acetato doppio di uranile e di sodio, la cui composizione corrisponde alla formola

$$UO_2(C_2H_3O_2)_2.Na(C_2H_3O_2)+2H_2O$$

Questi sali doppi, calcinati al contatto dell'aria, non dànno l'ossido salino, U_3O_8, puro: ma assorbono di nuovo ossigeno, e danno, accanto all'ossido salino U_3O_8, una quantità di pirouranato alcalino, corrispondente alla quantità del metallo alcalino che contengono.

([1]) Moissan, Comptes rendus de l'Académie des Sciences (1896), Vol. 122, p. 1302; e Ann. de Chim. et de phys., [7], IX, pag. 349, (1896)

Così l'acetato doppio di uranile e di sodio, al quale abbiamo accennato or ora, calcinato in un crogiuolo di porcellana poco profondo, si decompone da prima — crepitando fortemente — in una massa nera formata di ossido uranoso, UO_2, e di prodotti della decomposizione dell'acido acetico (con notevoli quantità di carbonio libero). Proseguendo, poi, la calcinazione, la massa nera assorbe, a poco a poco, ossigeno: il carbonio brucia totalmente, e si ottiene come prodotto finale una polvere di color rosso-mattone, costituita esclusivamente da pirouranato sodico $Na_2U_2O_7$. Ciò che risulta evidente dai seguenti risultati di due analisi della polvere di color rosso-mattone ottenuta calcinando fino a peso costante in crogiuolo di porcellana aperto l' « acetato di uranile puro » della Casa Merck [1].

	U %	Na %
Trovato I	75,15	7,53
» II	75,41	7,51
Calcolato per $Na_2U_2O_7$	75,11	7,26

La stessa trasformazione ha luogo quando si calcinano gli altri sali di uranile ad acido volatile, contenenti sali dei metalli alcalini: tutto il metallo alcalino rimane nel prodotto della calcinazione allo stato di uranato o di pirouranato alcalino insolubile; nè è possibile eliminarlo con lavaggi. Vedremo più innanzi come la presenza dei pirouranati costituisca un grave inconveniente nella preparazione dell'uranio mediante l'alluminio.

Per evitare la presenza del sodio e del potassio nel prodotto della calcinazione dei sali di uranile, tentammo due metodi distinti:

Il primo consiste nel calcinare in corrente di idrogeno la massa contenente il pirouranato alcalino, ed estrarre con acqua il prodotto della riduzione. Sebbene, sotto l'azione dell'idrogeno, il pirouranato si trasformi — come or ora dimostreremo — in ossido uranoso e idrato alcalino, pure quest'ultimo non può estrarsi to-

[1] L'analisi fu eseguita sciogliendo la sostanza pesata nell'acido nitrico diluito, precipitando l'uranio con ammoniaca, allo stato di uranato ammonico, e pesando questo dopo averlo trasformato per calcinazione in ossido salino U_3O_8. Il liquido, separato per filtrazione dall'uranato stesso e addizionato di un piccolo eccesso di acido solforico, era evaporato a secco al bagno d'acqua in una capsula di platino pesata. Dopo aver scacciato per calcinazione i sali ammoniacali e l'eccesso di acido solforico, la capsula era pesata di nuovo: la differenza di peso era dovuta al solfato sodico.

talmente coll'acqua dalla miscela: talchè il metodo non dà buoni risultati.

Il secondo metodo consiste nello sciogliere in un acido (meglio di tutti, l'acido nitrico) il prodotto della calcinazione contenente il pirouranato, e trasformarlo poi, mediante una serie di precipitazioni coll'ammoniaca (come or ora diremo), in uranato ammonico puro: quest'ultimo, calcinato, dà l'ossido salino, U_3O_8, puro.

Per riconoscere se il primo metodo fosse applicabile, studiammo il comportamento del pirouranato sodico ridotto a caldo in corrente di idrogeno.

Adoperammo a tale scopo il pirouranato sodico ottenuto calcinando fino a peso costante l'acetato doppio di uranile e sodio $UO_2(C_2H_3O_2)_2 . Na(C_2H_3O_2) + 2H_2O$, dopo esserci accertati della sua purezza per mezzo dell'analisi (i cui risultati abbiamo riferiti poco fa).

Determinammo prima di tutto la perdita di peso che il pirouranato sodico subisce quando venga riscaldato al rosso (in una navicella di porcellana) in corrente di idrogeno secco, fino a peso costante: e determinammo poi anche la quantità di acqua che si forma in quella riduzione, raccogliendola in un tubo a cloruro di calcio, pesato.

Ottenemmo i seguenti risultati:

	Perdita di peso	Acqua
I	2,28 %	2,65 %
II	2,39 %	—

i quali concordano bene con quelli che si deducono dall'equazione:

$$Na_2U_2O_7 + 2H_2 = 2NaOH + 2UO_2 + H_2O$$

per la quale si calcola:

Perdita di peso	Acqua
$Na_2U_2O_7 - [2NaOH + 2UO_2]$	
2,20 %	2,83 %

Restava ora a vedersi — per stabilire se questo primo metodo per l'eliminazione dell'alcali fosse applicabile — se realmente fosse possibile estrarre con acqua tutto l'idrato sodico dal prodotto della riduzione.

A tale scopo trattammo con acqua distillata — fatta da prima bollire a lungo, e raffreddata in corrente di idrogeno onde evitare

qualsiasi processo di ossidazione — il prodotto della riduzione del pirouranato sodico, ripetemmo tre volte il trattamento, adoperando in tutto circa 500 cm^3 di acqua per un grammo di sostanza, e lasciammo ogni volta deporre la sostanza solida — dopo averla agitata a lungo coll'acqua — mantenendo sempre il liquido in un'atmosfera di idrogeno. Il liquido limpido — accuratamente filtrato per eliminarne le ultime tracce di sostanza solida — veniva raccolto in una capsula di platino pesata, addizionato di un piccolo eccesso di acido solforico, ed evaporato a secco sul bagno a vapore. La capsula col solfato sodico rimasto — calcinato con un po' di carbonato ammonico secco — veniva poi nuovamente pesata.

In tre esperienze successive le quantità di sodio estratte furono le seguenti:

	I	II	III
Peso della sostanza adoperata gr. .	0,6155	0,8224	0,7828
Na_2SO_4 ottenuto gr.	0,0782	0,0817	0,0968
Na %	*4,12* %	*3,22* %	*4,01* %

mentre la percentuale del sodio contenuta nella miscela $2NaOH + 2UO_2$ è del *7,42* %. Ciò che dimostra come non tutto l'idrato sodico possa estrarsi mediante semplici lavaggi con acqua dal prodotto della riduzione del pirouranato sodico in corrente di idrogeno. Non abbiamo finora dati sufficienti per stabilire se ciò sia dovuto al fatto che l'idrato sodico non è — almeno in parte — contenuto allo stato libero, accanto all'ossido uranoso, in quei prodotti di riduzione. Possiamo soltanto affermare — ciò che soltanto, pel momento, ne interessa — che il metodo fondato sulla riduzione del pirouranato sodico e sulla successiva estrazione del residuo con acqua, non si presta per ottenere l'ossido uranoso esente di alcali.

Il secondo metodo consiste — come abbiamo già detto — nel precipitare con ammoniaca la soluzione del sale doppio di uranile e sodio (o potassio), e calcinare l'uranato ammonico così ottenuto. L'esperienza dimostra, però, che una sola precipitazione non è sufficiente per ottenere l'ossido salino U_3O_8 puro: infatti, quando si aggiunge un eccesso di ammoniaca alla soluzione di un sale di uranile in presenza di un sale di sodio o di potassio, il precipitato giallo che si forma contiene sempre — insieme all'uranato ammonico — dell'uranato sodico o potassico, in quantità tanto maggiore, quanto più grande era la concentrazione della

soluzione primitiva, rispetto al sale del metallo alcalino, in rapporto alla concentrazione del sale di uranile. Ora, gli uranati dei metalli alcalini non si alterano nella calcinazione: così che, come prodotto della calcinazione della miscela di uranati costituenti il precipitato prodotto dall'ammoniaca, si ottiene una miscela di uranato sodico, o potassico, ed ossido salino d'uranio (proveniente dalla decomposizione dell'uranato ammonico). Ma poichè la quantità dell'uranato sodico (o potassico), contenuto nel precipitato, è all'incirca proporzionale — secondo un coefficiente minore della unità — al rapporto fra le concentrazioni dell'ione sodio (o potassio) e dell'ione ammonio contenuti nella soluzione primitiva, è facile prevedere che, ridisciogliendo il precipitato stesso in un acido, e tornando a trattare con ammoniaca in eccesso la soluzione così ottenuta, dovrà formarsi un precipitato di uranato ammonico, contenente una quantità di uranato alcalino assai minore di quella contenuta nel primo precipitato. E ripetendo più volte questa serie di operazioni di dissoluzione e precipitazione, si potrà ridurre ad un valore piccolo a piacere la quantità di uranato sodico (o potassico) contenuto nel precipitato di uranato ammonico: talchè, calcinando quest'ultimo, si potrà ottenere l'ossido salino, U_3O_8, allo stato di purezza voluto.

L'esperienza conferma pienamente queste previsioni: ciò che appare evidente dall'esempio seguente, scelto fra i molti casi che avemmo occasione di studiare.

Gr. 100 di acetato doppio di uranile e sodio furono sciolti in 4 litri di acqua, alla quale furono aggiunti 50 cm³ di acido cloridrico. La soluzione limpida fu trattata con 300 cm³ di soluzione concentrata di ammoniaca; e dopo circa 24 ore di riposo, il liquido limpido sovrastante al precipitato fu decantato accuratamente mediante un sifone ricurvo due volte. Il lavaggio per decantazione fu ripetuto undici volte, adoperando ogni volta da 8 a 10 litri di acqua contenente il 2 $^0/_0$ di cloruro ammonico puro. 100 cm³ delle ultime acque di lavaggio (del tutto prive di ammoniaca libera), evaporate in capsula di platino diedero un residuo, il quale, calcinato, non lasciò traccia di sostanze fisse. Una piccola porzione del precipitato fu seccata nella stufa a 110°: un grammo circa del prodotto secco fu sciolto nell'acido cloridrico diluito, e nella soluzione bollente fu precipitato tutto l'uranio coll'ammoniaca: il

liquido filtrato, raccolto in una capsula di platino, addizionato di un piccolo eccesso di acido solforico, ed evaporato a secco al bagno di vapore, diede un residuo il cui peso — dopo calcinazione protratta fino a scacciare tutti i sali ammoniacali, lasciando il solo solfato sodico — corrispondeva al 0,86 % di sodio nel precipitato primitivo. Tutto il resto del precipitato fu disciolto nell'acido cloridrico diluito, e riprecipitato con ammoniaca in eccesso; ripetendo poi sul nuovo precipitato la stessa serie di lavaggi applicata al primo, il nuovo precipitato seccato a 110° e analizzato come il primo, conteneva il 0,0075 % di sodio.

Ripetendo su questo secondo precipitato una terza serie di operazioni, identica alle due precedenti, si ottenne infine un precipitato esente da ogni traccia apprezzabile di sodio; dal quale — per calcinazione — ottenemmo l'ossido salino U_3O_8 allo stato di purezza quasi assoluta.

Determinate in tal modo le condizioni per ottenere l'ossido salino U_3O_8 puro, (condizioni che potranno anche costituire una utile guida nella chimica analitica, per la precipitazione dell'uranio allo stato di uranato ammonico, in presenza di sali dei metalli alcalini, e per la sua determinazione allo stato di ossido salino) ci accingemmo a studiare i varii metodi di riduzione proposti per ottenere, dagli ossidi di uranio, l'uranio metallico. E fra tali metodi rivolgemmo specialmente la nostra attenzione — per le ragioni già indicate fin dal principio — a quelli fondati sull'impiego dell'alluminio come agente riduttore.

Tentammo prima di tutto di applicare il metodo proposto dal Moissan [1]: metodo il quale — se realmente desse i risultati indicati dal Moissan – presenterebbe notevoli vantaggi sugli altri analoghi, per la sua grande semplicità.

Il metodo — quale Moissan lo descrisse, senza dare, però, alcun particolare, nè sugli accorgimenti che si debbono usare nell'applicarlo, nè sui risultati che se ne ottengono — consiste nel mescolare l'ossido salino d'uranio con un eccesso di polvere sottile di alluminio, e nel gettare la miscela sopra un bagno di alluminio fuso, mantenuto alla temperatura del rosso vivo. Secondo il Moissan si formano allora varie leghe di alluminio ed uranio

(1) C. R., Vol. 122, p. 1302, (1896).

sotto forma di polveri difficilmente fusibili, le quali galleggiano — miste al corindone formatosi per ossidazione dell'alluminio — sul bagno d'alluminio, e possono facilmente separarsi dopo raffreddamento dalla massa d'alluminio solidificata.

Il Moissan aggiunge — senza citare esempi — che tali leghe possono utilizzarsi con vantaggio per la preparazione delle leghe dell'uranio con altri metalli, aggiungendole senz'altro al bagno del metallo fuso al quale si vuole unire l'uranio: l'alluminio, che in tal modo si introduce nel bagno insieme all'uranio, può poi eliminarsi facilmente dal bagno stesso, mediante opportuni processi di ossidazione.

Ripetemmo le esperienze nel modo indicato dal Moissan, gettando la miscela, a parti all'incirca uguali, di ossido salino di uranio ed alluminio in polvere finissima, su di un bagno di alluminio fuso contenuto in un crogiuolo di terra refrattaria, riscaldato al rosso vivo in un forno Perrot: e realmente ottenemmo — con svolgimento di calore e di luce intensa, nel momento in cui la miscela di ossido salino U_3O_8 ed alluminio giungeva a contatto col bagno d'alluminio fuso — una massa polverosa che fu facile separare, dopo completo raffreddamento, dalla massa compatta di alluminio. Sebbene avessimo agitato più volte energicamente, mediante una verga di porcellana, tutto il contenuto del crogiuolo, mentre questo si trovava ancora nel forno, pure, dopo il raffreddamento, l'alluminio in eccesso si era raccolto in fondo al crogiuolo sotto forma di una massa metallica compatta, nella quale l'analisi non rivelò nemmeno tracce di uranio. La polvere, raccoltasi sopra la massa di alluminio, appariva al microscopico formata di particelle di color grigio chiaro, dotate di splendore metallico Una quantità pesata di essa, riscaldata a lungo al bagno di vapore con acido cloridrico concentrato, lasciò un residuo bianco-grigiastro di corindone, che raccogliemmo sul filtro e pesammo, dopo averlo fortemente calcinato. Nella soluzione cloridrica determinammo l'alluminio e l'uranio, precipitando il primo con solfuro ammonico ed ammoniaca, in presenza di carbonato ammonico, destinato a mantenere in soluzione l'uranio allo stato di carbonato doppio di uranile e ammonio: nel liquido filtrato determinammo l'uranio, decomponendo la soluzione con acido cloridrico, filtrando per separare lo zolfo, precipitando l'uranio con ammoniaca — colle

precauzioni note — allo stato di uranato ammonico, e calcinando l'uranato ammonico fino a peso costante, per pesarlo allo stato di U_3O_8.

Le analisi, eseguite nel modo or ora indicato sulle polveri ottenute in tre preparazioni successive, diedero i seguenti risultati:

	I	II	III
Corindone %	33,55	43,61	41,38
Alluminio %	14,92	2,56	1,72
Uranio %	44,40	46,67	49,39
	92,97	92,84	92,49

Come si vede, la composizione della sostanza ottenuta varia moltissimo da una preparazione all'altra, nè corrisponde — contrariamente a quanto afferma il Moissan — a nessun rapporto semplice fra le percentuali atomiche dell'uranio e quelle dell'alluminio.

Ma, oltre a ciò, la somma delle percentuali del corindone, dell'alluminio e dell'uranio, la quale — se la sostanza fosse veramente una miscela di corindone con una lega di alluminio e uranio — dovrebbe essere uguale a 100, ne differisce invece notevolmente, raggiungendo al massimo — nelle nostre analisi — il valore 92,97.

Il modo più semplice di interpretare questi fatti consiste nell'ammettere che l'ossido salino d'uranio U_3O_8, reagendo nelle condizioni sopra indicate coll'alluminio, non subisca una riduzione completa fino ad uranio metallico, ma si riduca soltanto ad ossido uranoso. In tal caso, alle percentuali sopra indicate dovremo ancora aggiungere — per ottenere il valore 100 — le percentuali di ossigeno corrispondenti rispettivamente alle tre percentuali di uranio, quando si supponga che questo si trovi nella sostanza analizzata allo stato di ossido uranoso UO_2. Ed infatti, eseguendo questo calcolo, si trovano per l'ossigeno corrispondente alle quantità di uranio contenute rispettivamente nelle tre sostanze delle quali abbiamo riferito l'analisi, le seguenti percentuali:

	I	II	III
Ossigeno corr. all'uranio, calc. come UO_2	5,98	6,26	6,63

Quantità che, aggiunte alle tre somme delle percentuali di uranio di alluminio e di corindone, dànno i tre numeri seguenti, che si avvicinano abbastanza al valore 100:

	I	II	III
Somme del corindone + Al + U + O	98,85	99,10	99,12

Per confermare ancor meglio la nostra supposizione, determinammo la quantità di idrogeno che si svolge trattando a caldo un peso determinato di ciascuna delle miscele analizzate, con acido cloridrico, fino a che tutto l'alluminio e l'uranio si siano disciolti (il secondo allo stato di cloruro uranoso).

Ci servimmo a tale scopo di un palloncino, comunicante — per mezzo di un tubo ricurvo due volte, ben raffreddato nel ramo ascendente — colla parte superiore di una ordinaria buretta da gas. Nel palloncino si introducevano circa 100 cm^3 di soluzione di acido cloridrico al 5 $^0/_0$, ed un tubetto di vetro — contenente la sostanza pesata — chiuso all'estremità inferiore, e mantenuto in posizione verticale da un piccolo treppiedi di vetro. Stabilito l'equilibrio completo di temperatura, e constatata la perfetta tenuta dell'apparecchie, si faceva cadere — mediante una piccola scossa — il tubetto di vetro, in modo che la sostanza contenutavi venisse a contatto coll'acido. Poi si scaldava a poco a poco il palloncino, fino a farvi bollire il liquido, mentre si innalzava il recipiente unito alla buretta, in modo che, aumentando la pressione, il gas, dilatandosi non potesse riempire la buretta ed uscirne. Cessato totalmente lo sviluppo di gas e riportato tutto l'apparecchio alla temperatura e alla pressione primitiva, si leggeva — per differenza — sulla graduazione della buretta, il volume del gas svoltosi nella reazione.

Per la seconda e la terza delle miscele delle quali abbiamo dato l'analisi [1] ottenemmo i seguenti risultati:

	II	III
Volume di idrogeno (ridotto a 0° e 760 mm. di mercurio) svoltosi per *1 gr.* di sostanza.	cm^3 265,1	cm^3 181,7
Peso di idrogeno per *100 gr.* di sostanza.	gr. 0,2384	gr. 0,1634

Ora se — in base alle analisi già riferite — calcoliamo la quan-

[1] Non eseguimmo la determinazione sulla prima miscela poichè — a causa della notevole quantità di alluminio metallico contenutovi — i risultati sarebbero stati meno netti.

tità, in peso, dell'idrogeno che deve svolgersi trattando con un acido 100 grammi delle due sostanze, qualora tutto l'uranio e l'alluminio attaccabile dagli acidi, contenuti nella sostanza, fossero allo stato metallico, troviamo rispettivamente i due valori seguenti:

II	III
Gr. 1,0710	Gr. 0,0187

Mentre nel caso in cui si supponga che nelle due sostanze analizzate l'uranio sia allo stato di ossido uranoso, e soltanto l'alluminio attaccabile dagli acidi sia allo stato metallico, le percentuali in peso che si calcolano dai dati analitici sopra riferiti per l' idrogeno svolto, sono le seguenti:

II	III
Gr. 0,2834	Gr. 0,1904

I numeri calcolati in base a questa seconda ipotesi coincidono abbastanza bene con quelli or ora riferiti, ottenuti sperimentalmente; mentre i precedenti - calcolati nell' ipotesi che l'uranio esista nella polvere allo stato metallico — se ne allontanano di molto. Dobbiamo dunque — anche in base a questi fatti — ritenere esatta la prima ipotesi: e falsa la seconda.

Risulta da quanto precede che operando nel modo indicato dal Moissan, non si ottiene già una lega di alluminio e uranio, mista a corindone; ma una miscela di ossido uranoso, corindone e alluminio metallico.

Il fatto, poi, che la polvere, osservata al microscopio, ha l'aspetto metallico, si spiega facilmente ammettendo che l'alluminio in eccesso, mescolato all'ossido salino di uranio, fondendo alla temperatura del forno — elevata ancora dal calore svolto nella riduzione dell'ossido salino a ossido uranoso, operata d'alluminio — coli lungo la superficie dei granuli di corindone e di ossido uranoso, ricoprendoli di uno strato metallico più o meno sottile, a seconda che, (a causa della temperatura più o meno elevata) ha acquistato un maggiore o minor grado di fluidità. Ciò spiega anche le differenze trovate, nelle varie preparazioni, per le quantità di alluminio metallico contenute nella polvere.

Questo metodo non si presta, dunque, per preparare l uranio metallico o leghe di uranio.

Tentammo poi di ridurre gli ossidi di uranio coll'alluminio, o-

perando nel modo indicato dal Goldschmidt. Ma nella miscela di ossido salino di uranio con la quantità di polvere di alluminio necessaria per la riduzione dell'ossido stesso ad uranio metallico, la reazione provocata in un punto della massa, mediante la combustione di un innesco di biossido di bario ed alluminio, non si propaga al resto della massa.

Ripetemmo l'esperienza adoperando, in luogo dell'ossido salino di uranio, il pirouranato sodico, nel quale l'uranio si trova al grado d'ossidazione corrispondente al triossido UO_3. Secondo le nostre previsioni, la maggior quantità di calore che si svolge nella riduzione di questo ossido più elevato, deve permettere la propagazione della reazione a tutta la miscela. E in realtà l'esperienza ha confermato questa previsione. Senonchè, a reazione finita, potemmo constatare che il pirouranato si riduce soltanto ad ossido uranoso, e non ad uranio metallico: il prodotto della reazione è una miscela di ossido uranoso, di alluminato sodico e di alluminio: quest'ultimo in parte bruciato ad allumina dall'ossigeno dell'aria che ha facile accesso nella miscela incandescente.

Tentammo anche di accoppiare la reazione dell'ossido salino d'uranio coll'alluminio, ad una reazione analoga di un altro ossido capace di svolgere una grande quantità di calore reagendo coll'alluminio. Scegliemmo a questo scopo l'ossido ferrico, perchè il ferro (secondo hanno dimostrato Stavenhagen e Schuchard [1]) entra facilmente in lega coll'uranio: quindi, se l'ossido d'uranio — in contatto coll'alluminio metallico, alla temperatura elevatissima prodotta dalla reazione dell'alluminio sull'ossido ferrico — si fosse ridotto realmente ad uranio metallico, quest'ultimo avrebbe dovuto sciogliersi nel ferro prodottosi contemporaneamente, ed avremmo così potuto ottenere direttamente le leghe di ferro ed uranio che volevamo preparare.

Facemmo l'esperienza mescolando intimamente all'ossido ferrico puro il 10 % di ossido salino d'uranio, e aggiungendo alla miscela la limatura di alluminio, in quantità superiore a quella calcolata per la completa riduzione dei due ossidi. La miscela ben mescolata e perfettamente secca, fu compressa in un crogiuolo di ordinaria terra refrattaria, e vi fu iniziata la reazione mediante un

(1) Ber. d. d. Chem. Ges. 35 (1), 1902, p. 909.

innesco di biossido di bario ed alluminio. La reazione procedette regolarmonte, e nel crogiuolo raffreddato trovammo — sotto ad uno strato di scoria — un massello metallico compatto. L'analisi di questo massello diede i seguenti risultati:

Ferro	97,48 %
Silicio (1)	2,39 %
Totale	99,87 %

mentre la scoria conteneva uranio.

Da ciò risulta che nemmeno in queste condizioni l'alluminio riduce l'ossido salino d'uranio ad uranio metallico.

Stabilito così il vero andamento di questi processi di riduzione dell'ossido d'uranio mediante l'alluminio — nè potendo (per le ragioni indicate fino da principio) applicare pel nostro scopo i processi di riduzione fondati sull'uso di altri agenti riduttori — intraprendemmo uno studio più preciso delle modificazioni del processo Goldschmidt proposte da Stavenhagen (2) e da altri, applicandole allo scopo speciale che ci proponevamo.

Dalle esperienze finora eseguite – e che faremo conoscere non appena il materiale raccolto ci permetta di dedurre conseguenze sicure – risulta che tali modificazioni (sebbene tolgano al processo Goldschmidt gran parte della sua semplicità, che ne costituisce il pregio fondamentale, e presentino nell'applicazione pratica gravi difficoltà) permettono realmente di preparare l'uranio metallico o le sue leghe, in una forma che si presta abbastanza bene alle applicazioni che ci proponiamo di farne.

E' però certo che tali metodi sono lungi dal presentare — per ciò che riguarda la tecnica sperimentale — i vantaggi che presenterebbero gli altri proposti dal Moissan, qualora questi ultimi non risultassero — in base ai risultati sperimentali sopra riferiti — del tutto inapplicabili.

(1) Proveniente dalla riduzione della silice contenuta nel materiale refrattario del crogiuolo.

(2) Ber. d. d. Chem. Ges 32 (1899), p. 3065.

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

Sulla natura delle pseudo-soluzioni di idrato ferrico.

Nota III di F. GIOLITTI.

Nel corso di alcune ricerche eseguite due anni or sono — in parte da solo, e in parte in collaborazione col Dr. Battisti (¹) — ebbi occasione di constatare come fra le varie pseudo-soluzioni di idrato ferrico che possono ottenersi con metodi diversi, esistano differenze notevoli, sia per ciò che riguarda le loro proprietà fisiche (quali il potere di assorbimento per le varie radiazioni luminose, la birifrangenza magnetica, ecc), sia per ciò che riguarda le loro proprietà chimiche (velocità di reazione, « limite di stabilità » rispetto ai varî agenti coagulanti, forme sotto le quali si separano i prodotti della coagulazione, ecc).

Da quelle ricerche risultava anche chiaramente che fra tutte le pseudo-soluzioni, ottenute coi varii metodi che allora descrissi, quella meglio *definita* per le sue proprietà — del tutto indipendenti da ogni variazione accidentale nelle condizioni esterne che si verificano durante la sua preparazione — è quella che si ottiene trattando con acido acetico l'idrato ferrico (preparato precipitando con ammoniaca le soluzioni di cloruro ferrico), dopo averlo lavato perfettamente per decantazione, ed averlo mantenuto in contatto con acqua pura durante parecchi mesi. Il residuo insolubile nell'acido acetico viene separato dal liquido per centrifugazione, seccato su mattonelle di porcellana porosa, e ripreso con acqua pura. Feci già notare come questa pseudo-soluzione debba considerarsi come una sospensione nell'acqua pura di *nuclei* di idrato ferrico in uno speciale stato di aggregazione, e come le dimensioni di tali nuclei siano uniformi e costanti (pari all'incirca a 7 μ di diametro): dissi poi anche come la formazione di quei nuclei insolubili nell'acido acetico, in seno alla massa gelatinosa dell'idrato ferrico solubile in tale acido, possa osservarsi facilmente col microscopio. Inoltre feci notare a varie riprese come questo speciale idrosolo ferrico, così ben caratterizzato, si formi in varie condizioni anche dagli altri idrosoli preparati con metodi diversi: talchè esso potrebbe

(¹) Gazz. chim. ital., XXXV, II, 1905 (pag. 181-192), Id., XXXVI, (II), 1906 (pagg. 157-167 e 433-443).

considerarsi come una forma stabile nella quale tutte le altre andrebbero a mano a mano trasformandosi con maggiore o minor velocità.

Ora, tenendo conto delle condizioni nelle quali si formano i nuclei dei quali or ora parlavo — sia dall'idrato ferrico gelatinoso, sia dagli altri idrosoli ferrici — appare assai probabile che essi siano costituiti semplicemente da un idrato meno ricco d'acqua di quanto non lo siano gli altri idrosoli o l'idrato ordinario gelatinoso: infatti è naturale che quell'idrato costituente i nuclei, il quale dovrebbe essere il solo stabile alla temperatura ordinaria in contatto coll'acqua, debba apparire, in tutte le reazioni in cui può formarsi un idrato ferrico, come formazione secondaria, solo dopo la formazione degli altri idrati meno stabili: e ciò per la legge ben nota della precedenza della formazione delle forme meno stabili. Nulla ci porta, poi, ad escludere che quei « nuclei » siano formati (invece che di un idrato ferrico povero d'acqua) addirittura di ossido ferrico anidro: ciò che pare, anzi, confermato dalle proprietà chimiche dell'idrosolo che li contiene: e sopra tutto dalla difficoltà colla quale quei nuclei si sciolgono negli acidi per formare sali ferrici, in confronto colla facilità maggiore o minore colla quale la stessa reazione si compie per gli idrosoli preparati con altri metodi.

Dei cinque idrosoli ferrici altra volta descritti (V. Gazz. chim. ital. XXXVI, II, 1906, pag. 434), il I. e il III, sono evidentemente formati dallo stesso idrato (o dall'ossido ferrico anidro) dal quale è formato il II (il quale non è altro che il nostro idrosolo « tipico »); sebbene, pel modo come sono stati preparati e come risulta evidente dalle loro proprietà, essi non siano formati da particelle di dimensioni omogenee come quelle del II, le quali si sono formate lentamente e in una massa mantenuta in perfetta quiete. Il IV ed il V, invece, sono evidentemente costituiti da due idrati ferrici differenti l'uno dall'altro e dall'idrato costituente gli altri tre idrosoli.

Se realmente l'idrato inferiore (o l'ossido) formante i primi idrosoli è la forma stabile, dovranno trasformarsi in esso (a contatto dell'acqua) tanto l'ordinario idrato ferrico gelatinoso, quanto gli idrosoli IV e V (di Graham). Ma abbiamo già detto (l. c.) che tale trasformazione si constata in realtà per l'idrato ferrico gelatinoso e per l'idrosolo IV: restava a dimostrarsi sperimentalmente che la

stessa trasformazione può aver luogo anche per l'idrosolo ferrico preparato col metodo di Graham (V).

Orbene, tale trasformazione, che non mi era stato possibile verificare durante il periodo di tempo (da cinque a sei mesi) al quale si riferiscono le mie prime esperienze, potei invece riscontrarla, come dirò or ora, in modo evidente in un periodo di tempo maggiore. Ciò che conferma pienamente il mio modo di interpretare la natura dei varii idrosoli di idrato ferrico, quale l'ho esposto poco fa.

Per le ricerche comparative sulla coagulazione, i cui risultati ho già pubblicati altra volta (l. c.), avevo preparato tre soluzioni colloidali di idrato ferrico, secondo il metodo di Graham. Esse contenevano rispettivamente il 0,513 $^0/_0$, il 0,366 $^0/_0$, ed il 0,281 $^0/_0$ di ferro, ed erano state sottoposte alla dialisi in sacchi di carta pergamena, immersi nell'acqua distillata rinnovata assai di frequente: la prima durante due mesi; la seconda durante quattro mesi; e la terza dnrante durante sei mesi.

Esaurita la prima parte delle ricerche sulla coagulazione, altre occupazioni di ordine assai diverso, assorbendo completamente la mia attività, mi impedirono di continuare ed estendere in altre direzioni le stesse esperienze; talchè mi limitai ad osservare i fenomeni che si sarebbero verificati coll'andar del tempo nelle tre soluzioni, di ciascuna delle quali mi rimaneva una buona quantità.

Durante i primi dodici mesi, nelle tre soluzioni, che erano conservate in perfetta quiete ed in un luogo fresco, non si verificò alcun cambiamento [1].

Dopo un anno cominciò a formarsi, sul fondo della bottiglia che conteneva la terza soluzione, uno strato sottilissimo di color giallo-mattone chiaro. Tale strato andò a poco a poco aumentando di spessore, mentre un fenomeno analogo si manifestava successivamente, alla distanza di circa tre mesi, nella seconda, e poi nella prima soluzione.

[1] Ciò che dimostra, intanto, come (contrariamente a quanto affermò Graham, e, dopo lui, molti altri) l'idrosolo ferrico preparato mediante la dialisi dal cloruro ferrico basico possa conservarsi inalterato per lunghissimo tempo, nè subisca mai una coagulazione spontanea, purchè la dialisi sia stata prolungata fino ad eliminare le più piccole tracce di elettroliti dalla pseudo-soluzione.

Depo circa due anni lo strato giallo della terza soluzione aveva raggiunto uno spessore di circa un millimetro, che ritenni sufficiente per permettere l'esame della sostanza della quale era formato.

Agitando leggermente il liquido, lo strato giallo apparve mobile, ma abbastanza pesante. Decantato, in modo per quanto fu possibile completo, il liquido scuro limpido, raccolsi il residuo giallo in un tubo di vetro conico, e lo sottoposi ad una rapida centrifugazione durante ventiquattro ore. Lo strato giallo si raccolse allora all'estremità del tubo, sotto forma di una pasta densa, dalla quale fu facile separare il liquido bruno limpido sovrastante.

Una porzione della massa pastosa fu disseccata sopra una mattonella di porcellana porosa: la sostanza secca costituisce una massa opaca, a frattura concoide, e si riduce facilmente in polvere con una debole pressione.

Trattata con acqua pura vi si discioglie dando una pseudo-soluzione di color giallo-mattone, dotata di proprietà identiche a quelle della soluzione che si ottiene trattando direttamente con acqua pura la sostanza pastosa separata dal liquido per centrifugazione, senza prima disseccarla.

Orbene, non solo questa pseudo-soluzione ha lo stesso colore e la stessa fluorescenza di quella — che abbiamo chiamata soluzione II — ottenuta trattando con acido acetico l'idrato ferrico lavato, conservato per due o tre mesi in contatto coll'acqua, e riprendendo con acqua pura il residuo solido separato dal liquido mediante la centrifugazione: ma anche tutte le proprietà chimiche e fisiche delle due soluzioni sono quantitativamente uguali. Ciò che mostra appunto come anche l'idrosolo ferrico di Graham (V), si trasformi lentamente, come l'idrato ferrico gelatinoso e l'idrosolo IV, nell'idrosolo tipico II, il quale costituisce la vera forma stabile di questa classe di pseudo-soluzioni.

L'identità fra le due pseudo-soluzioni (la II ottenuta dall'idrato ferrico gelatinoso, e quella ottenuta dal prodotto di trasformazione dell'idrosolo di Graham) appare prima di tutto evidente dall'esame microscopico, eseguito cogli artifizi già altra volta indicati (V. Gazz. chim. ital., XXXVI, II, 1906, p. 158).

È facile, infatti, riconoscere che la pseudo-soluzione è costituita da particelle sospese, di grandezza apparentemente uniforme: di circa 7 μ di diametro.

All'identità del colore delle due pseudo-soluzioni (ad ugual tenore di ferro) corrisponde il dato più esatto dell'identità dei loro spettri d'assorbimento: anche per la nuova pseudo-soluzione l'assorbimento comincia verso $\lambda = 620$ e cresce sempre più rapidamente col diminuire della lunghezza d'onda, fino a divenir bruscamente completo per $\lambda = 530$. Mentre abbiamo veduto (l. c.) che la soluzione di Graham, dalla quale il nuovo idrosolo ha origine, presenta uno spettro di assorbimento assai differente.

Infine, anche ciò che abbiamo chiamato « limiti di stabilità » delle due pseudo-soluzioni, rispetto all'acido nitrico (v. l. c.), coincidono perfettamente, confermando l'identità dei due idrosoli.

Anche la nuova pseudo-soluzione si intorbida semplicemente quando vi si aggiungono piccole quantità di acido nitrico; mentre, non appena la concentrazione dell'acido nitrico vi supera una determinata concentrazione (uguale, a pari tenore di ferro, a quella necessaria per produrre la separazione dell'idrosolo solido dalla pseudo-soluzione II) tutto il ferro precipita allo stato di *idrosolo solido*. Abbiamo veduto (l. c.) che l'idrosolo ferrico di Graham si comporta coll'acido nitrico in modo *del tutto diverso*.

Non riferisco qui dettagliatamente le esperienze che hanno servito a determinare i limiti di stabilità della nuova pseudo-soluzione, rispetto all'acido nitrico. — Il metodo è identico a quello adoperato per le altre soluzioni, e l'ho descritto per queste con tutti i necessari dettagli: talchè mi limito a riferir qui alcuni dei risultati numerici ottenuti, che confermano l'identità della nuova pseudo-soluzione coll'idrosolo II.

Per la nuova pseudo-soluzione, preparata direttamente trattando con acqua il sedimento giallo dell'idrosolo di Graham, senza disseccarlo prima, ottenni alla concentrazione del 0,0203 % di ferro il valore limite della concentrazione dell'acido nitrico dell' 1,622 % di HNO_3 nel volume totale.

Per la soluzione ottenuta trattando con acqua il sedimento giallo disseccato sulla porcellana porosa, portata ad una concentrazione uguale alla precedente (alla determinazione diretta risultò il 0,0201 % di ferro) trovai come limite di stabilità l' 1,612 % di acido nitrico.

Questi valori corrispondono assai bene a quelli già trovati (l. c.) per la pseudo-soluzione II: per questa infatti alla concen-

trazione del 0,0205 % di ferro (alla quale, come risulta dai numeri sopra riferiti, ho cercato di avvicinarmi il più possibile nelle nuove determinazioni) il limite di stabilità corrispondeva all' 1,618 % di HNO_3.

Ho poi voluto stabilire se le variazioni del limite di stabilità che accompagnano le variazioni di concentrazione del nuovo idrosolo ferrico, si comportano in modo analogo a quelle altra volta osservate (l. c.) per gli altri idrosoli. Tale analogia esiste realmente, come risulta in modo evidente dal confronto delle cifre riportate nelle precedenti pubblicazioni, con quelle della seguente tabella, la quale si riferisce alla nuova pseudo-soluzione:

Concentrazione Fe %	Limite di stabilità HNO_3 %
0,1151	1,780
0,0812	1,690
0,0398	1,658
0,0203	1,622

Resta dunque dimostrato che anche l'idrato ferrico costituente l'idrosolo ferrico di Graham, va lentamente trasformandosi nella forma ben caratterizzata che costituisce quella che ho chiamata pseudo-soluzione II: ciò che conferma pienamente — come ho fatto vedere poco fa — le vedute che ho altra volta esposte intorno alle relazioni che passano fra i varii idrosoli ferrici.

Che poi nell'idrosolo ferrico di Graham abbia realmente luogo la trasformazione di cui ho parlato, nè preesistano in essa le particelle caratteristiche della pseudo-soluzione II, lo provano chiaramente due fatti:

1) Ho già detto altra volta che la pseudo-soluzione di idrato ferrico (V), preparata per dialisi secondo il metodo di Graham, presenta il fenomeno della birifrangenza magnetica con mediocre intensità; mentre la soluzione II, non solo presenta tale fenomeno con grande intensità, ma presenta ancora pronunciatissimi i fenomeni di « inversione » e di « ritardo » nel manifestarsi e nello scomparire della birifrangenza magnetica: ciò che dimostra come la prima soluzione non contenga traccia della seconda.

Allorchè, invece, la pseudo-soluzione di Graham è stata conservata in quiete per circa un anno, e comincia ad apparir lo strato

giallo, se si agita il liquido in modo da ripartire di nuovo in tutta la massa la sostanza costituente lo strato, la soluzione comincia anch'essa a presentare con grande intensità il fenomeno della birifrangenza magnetica, colle « inversioni » ed i «ritardi » caratteristici della soluzione II. Ciò che dimostra che nella pseudo-soluzione di Graham le particelle caratteristiche della soluzione II si sono realmente formate, nè vi esistevano per nulla fino dal principio.

La nuova pseudo soluzione di idrato ferrico, preparata colla sostanza costituente lo strato che si forma nella soluzione di Graham, presenta gli stessi fenomeni di birifrangenza magnetica, cogli stessi « ritardi » e colle stesse « inversioni » che si osservano per la pseudo-soluzione II: ciò che conferma ancora l'identità delle due pseudo-soluzioni.

2) Sottoponendo l'idrosolo ferrico di Graham, preparato di recente, alla centrifugazione, per quanto si prolunghi l'operazione (anche oltre le ventiquattro ore) non si riesce a constatare la separazione della più piccola traccia della sostanza gialla che, nelle identiche condizioni, si separa invece colla massima facilità dalla stessa soluzione, quando questa sia stata conservata in quiete per oltre un anno.

Mi pare che questi fatti confermino colla massima evidenza — in base alle considerazioni esposte poco fa, — il mio modo di interpretare le relazioni che passano fra le varie pseudo-soluzioni di idrato ferrico.

Roma, Istituto chimico della R. Università.

Ricerche sulla fabbricazione dell'acciaio cementato.

Nota I di F. GIOLITTI.

Una serie di ricerche — di carattere esclusivamente industriale — intorno ai processi di cementazione dell'acciaio, incominciate tre anni or sono, mi mostrarono ben presto quanto scarsi siano i dati rigorosamente scientifici conosciuti intorno a questo processo, pur tanto importante per la pratica metallurgica. Mi accinsi allora — onde tentar di colmare almeno in parte, tale lacuna — ad

eseguire (parallelamente alle ricerche industriali, che dovetti in gran parte eseguire in stabilimenti siderurgici stranieri, e su molte delle quali — per ragioni facili a capirsi ([1]) — non posso pel momento dir nulla di preciso) una serie di ricerche puramente scientifiche, allo scopo di stabilire — con maggior precisione di quanto non sia stato fatto finora ([2]) — quei dati qualitativi e quantitativi intorno al processo della « cementazione », in base ai quali sarà possibile una conoscenza un po' più esatta della natura del fenomeno sul quale il processo stesso si fonda.

Ebbi già occasione di esporre altra volta ([3]) il piano generale di tali ricerche, basato sopra tutto sul concetto di ridurre da prima il fenomeno da studiarsi alla sua massima semplicità, determinando colla massima precisione le condizioni (di temperatura, di pressione, di composizione del materiale cementante... ecc.) nelle quali il fenomeno si compie: per passare poi gradualmente ai casi a mano a mano più complicati, tentando di giungere in tal modo — in base a dati sicuri e sempre esattamente controllabili — a una conoscenza il più possibile completa e rigorosa del processo della cementazione, qual'è applicabile nell'industria.

Giunto ora il momento di pubblicare i risultati (fecondi di applicazioni pratiche) di una prima serie di tali esperienze di laboratorio — eseguite in collaborazione col dott. Carnevali, — credo opportuno far conoscere prima quella parte delle ricerche su grande scala che più di tutte mi spinsero ad intraprendere ricerche più rigorose. E ciò — oltre che pel fatto che tali osservazioni costi-

([1]) Su questo argomento ho chiesto vari brevetti in Italia e nei principali Stati stranieri. Parte di essi sono stati concessi tanto in Italia che all'estero (in Germania, in Francia, in Austria, in Inghilterra e negli Stati Uniti), parte sono in corso di esame.

([2]) Nella maggior parte delle ricerche finora eseguite intorno alla cementazione, non fu tenuto conto con sufficiente esattezza delle condizioni sperimentali (Temperatura, pressione dei gas, natura chimica del « cemento » ecc.). Ricorderò a questo proposito le ricerche del Bildt, riferite nello « Stahl und Eisen » (1902, pag. 438); quelle di Arnold e M'William, riferite della stessa rivista (1899, pag. 617); quelle del Saniter (St. u. E., 1897, pag. 956). Il solo che abbia tenuto esatto conto della temperatura fu il Guillet (Memoires de la Soc. des Ingenieurs Civils, 1904, febbraio, pag. 176). Nè il Ledebur nelle sue aspre critiche al lavoro del Guillet (St. u. E., 1906, pag. 72) fu altrettanto esatto; poichè si valse, per la misura delle temperature, di semplici coni Seger.

([3]) Rendic. della Soc. Chim. di Roma, Anno VI, 1908, pag. 139-142.

tuiscono il punto di partenza per le ulteriori ricerche intraprese, e in parte compiute — anche (e sopra tutto) perchè tali ricerche eseguite su larga scala sono appunto quelle che mi hanno condotto a definire il campo delle esperienze scientifiche da eseguirsi, ponendo chiaramente quei problemi industriali che attendono la loro soluzione (finora ritrovata solo in minima parte) dal completo svolgimento della serie di ricerche di laboratorio che mi son proposto, Inoltre, le ricerche eseguite precedentemente da altri su questo argomento (alcune delle quali ho già ci ato poco fa in una nota) furono condotte (come ciascuno potrà facilmente constatare) con criteri molto diversi da quelli che io ho seguito anche nelle esperienze su larga scala, delle quali ora parlo.

E mi par utile descrivere con una certa precisione i metodi sperimentali adoperati in queste esperienze industriali, poichè degli stessi metodi dovrò spesso servirmi in seguito onde completare queste esperienze con altre analoghe eseguite sotto la guida più sicura dei risultati ottenuti a mano a mano dalle ricerche di laboratorio.

Le esperienze delle quali or ora esporrò i risultati, si riferiscono soltanto a cementazioni eseguite con materiali carburanti solidi; esse furono eseguite in parte nelle acciaierie della Società Anonima Italiana Gio. Ansaldo Armstrong e C., e in parte in altri stabilimenti siderurgici stranieri. Per le prime mi fu di valido aiuto il dott. Guglielmo Gherardi (chimico della suddetta Società), al quale porgo qui i più vivi ringraziamenti.

Il forno sperimentale costruito nelle Acciaierie Ansaldo a Cornigliano Ligure, è rappresentato in sezione verticale nella figura qui unita (vedi fig. 1). E' un ordinario forno a combustibile solido, soffiato. Le dimensioni della porta del forno (cm. 40 × 40) sono sufficienti per permettere il passaggio di cassette di cementazione di cm. 35 × 35 × 50, ed il laboratorio del forno, di cm. 130 × 115 per 55 cm. di altezza al centro della volta, contiene comodamente quattro di tali cassette. Le prime cassette adoperate erano fuse in acciaio dolce: più tardi riconoscemmo più vantaggioso l'impiego di cassette, delle stesse dimensioni, fatte con lamiera d'acciaio. In tutti i casi la cassetta era da prima ricoperta con uno strato di pasta refrattaria, onde evitare per quanto fosse possibile il deterioramento per ossidazione [1]. Sul fondo della cassetta si disponeva uno strato spesso

[1] Ciò non ostante le cassette non duravano di solito — verso i 1000° — più di 100-150 ore.

circa 10 cm. del materiale cementante: sopra questo — nel senso longitudinale — due barrette dell'acciaio da cementare, di centimetri 8 $\times$ 8 $\times$ 40; e intorno e sopra a queste, nuovo materiale cementante fino ad un'altezza totale di circa cm. 32-33.

La massa veniva poi caricata con mattoni refrattari larghi, e con un coperchio d'acciaio.

In tutte le altre esperienze (eseguite in varie altre officine) potei valermi di un grande forno a cementazione — a combustibile gassoso — in un angolo del quale, nello spazio compreso fra

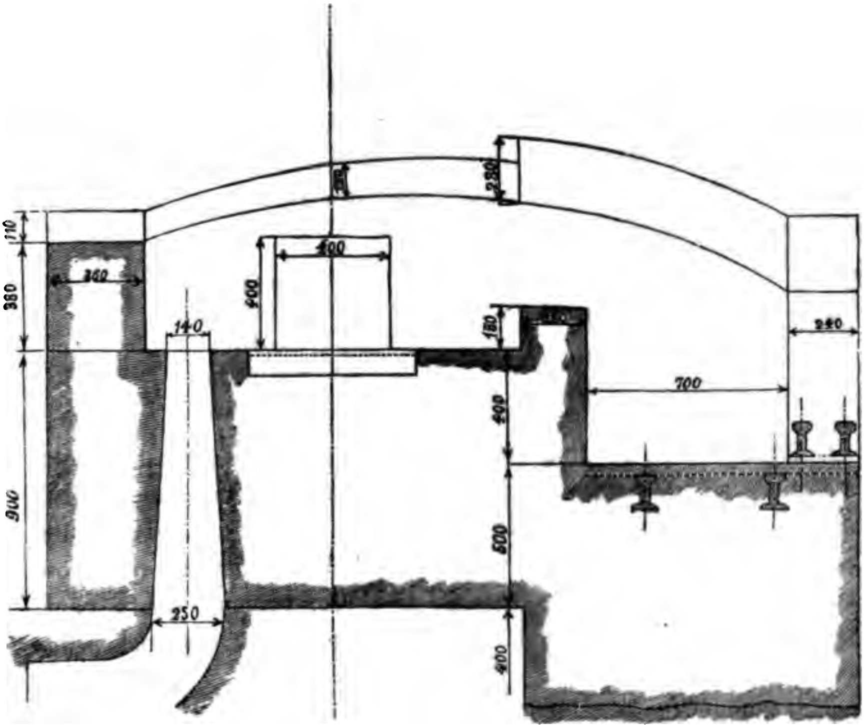


Fig. 1.

le bocche di due dei canali a gas, e sotto di esse, disponevo una cassetta di mattoni refrattari costruita sopra una piastra d'acciaio, mobile. La cassetta — delle dimensioni interne di circa centimetri 40 $\times$ 40 $\times$ 80 — era riempita in modo del tutto simile a quello indicato poco fa. Il più importante vantaggio dell'impiego del grande forno a cementazione fu quello di poter restringere le variazioni accidentali della temperatura entro limiti ristrettissimi: ciò che era assai difficile nell'altro piccolo forno.

La misura delle temperature fu fatta, a Cornigliano, per mezzo di coni Seger: in tutti gli altri casi impiegai un pirometro calorimetrico.

Come materiale carburante, o « cemento » adoperai ora carbone vegetale puro, ora miscele di carbone di legna leggero con carbone animale, o di carbone vegetale con ferrocianuro potassico e carbonato di bario. Indicherò volta per volta il cemento adoperato.

Una prima serie di esperimenti preliminari — eseguiti in base alle mie indicazioni dal dott. Gherardi a Cornigliano — ha per iscopo di stabilire con una certa approssimazione la « velocità di penetrazione » del carbonio nel ferro, in funzione della temperatura.

Le esperienze furono eseguite nel forno sperimentale che ho già descritto, impiegando barrette di acciaio Martin-Siemens della sezione di mm. 40 × 40 ottenute da lingotti di mm. 140 × 140 di sezione, ridotte a tali dimensioni mediante fucinatura. La composizione dell'acciaio era la seguente:

Carbonio	0,116 %
Manganese	0,595 »
Silicio	0,016 »
Fosforo.	0,072 »
Zolfo	0,061 »

Il cemento (uno di quelli più generalmente impiegati in molti stabilimenti siderurgici) era formato da una miscela a parti uguali di carbone vegetale macinato (addizionato del 5 % di ferrocianuro potassico) e carbonato di bario secco. Farò vedere in una prossima pubblicazione come l'azione di questo cemento debba paragonarsi sotto molti punti di vista a quella di una materia carburante gassosa.

Il cemento veniva sempre rinnovato ad ogni saggio.

La determinazione della profondità della cementazione veniva eseguita con un metodo in apparenza grossolano, ma in realtà (se eseguito con cura) molto esatto. Ad ogni saggio si pratica una sezione trasversale nella barretta cementata, si leviga perfettamente la faccia piana ottenuta, e la si immerge per alcuni minuti in una soluzione ottenuta sciogliendo il 10 % di jodio nella soluzione acquosa di joduro di potassio al 50 %.

La zona carburata appare allora con un color grigio scuro che cessa abbastanza nettamente là dove la concentrazione del car-

bonio assume (come l'analisi dimostra) all'incirca il valore del 0,2 %.

E il limite della zona grigia carburata è tanto netto, che riesce facile il misurare con un compasso lo spessore della zona stessa, con un errore inferiore ai 2-3 decimi di millimetro.

Riporto nella seguente tabella alcuni dei principali risultati ottenuti per cinque temperature, o meglio « intervalli di temperatura ».

Durata della cementazione in ore	Profondità in millimetri della zona cementata alle seguenti temperature				
	700° circa	750°-780°	850°-900°	950°-1000°	oltre 1000°
12	0,75	1,10	1,95	2,45	2,65
24	1,15	1,60	2,85	3,70	4,00
36	1,50	2,25	3,65	5,10	5,80
48	1,90	2,80	4,50	5,90	7,30
60	2,20	3,15	5,30	7,00	8,45
72	2,55	3,60	5,90	7,80	—
84	2,80	3,95	6,75	8,70	—
96	3,00	4,50	7,45	—	—
108	3,30	4,95	8,10	—	—
120	3,45	5,45	8,75	—	—

Faccio subito notare che ho dovuto indicare per ogni serie di esperienze un intervallo di temperatura anzichè una temperatura unica ben determinata: e ciò perchè è assai difficile mantenere la temperatura costante entro limiti ristretti, in un forno del tipo di quello — descritto poco fa — nel quale fu eseguita questa prima serie di esperienze. Tale difficoltà è grande sopra tutto per le ore della notte, durante le quali la sorveglianza del forno resta affidata esclusivamente ad un operaio, che di rado la esercita con tutta l'esattezza necessaria. Inoltre è ben noto che nei forni di questo tipo, la temperatura è notevolmente diversa nei diversi

punti della suola: e subisce forti sbalzi ogni volta che si carica il combustibile. Ma ho già detto che non si tratta qui se non di esperienze preliminari: ed ho ormai pronti — e li pubblicherò fra brevissimo tempo — i risultati di un gran numero di esperienze analoghe, eseguite in laboratorio con un forno Haereus a resistenza, nel quale la temperatura (controllata con un buon pirometro termoelettrico) può mantenersi costante entro un intervallo di dieci gradi, per un tempo lunghissimo. Ritengo però opportuno far conoscere i risultati di queste esperienze (le quali, del resto, sono assai più esatte e — sopra tutto — sono eseguite in condizioni aasai meglio definite di molte delle analoghe finora note), oltre che per le ragioni alle quali ho già accennato, anche perchè in esse fu possibile prolungare le cementazioni durante tempi assai più lunghi di quelli che abitualmente si possono raggiungere nelle esperienze di laboratorio, ottenendo così strati cementati assai più profondi, quali interessano maggiormente nella pratica [1]. E ciò in attesa di poter disporre in laboratorio dei mezzi necessari per raggiungere le stesse profondità di cementazione. I valori delle profondità di cementazione, riportati nella tabella precedente — e, meglio ancora, il diagramma qui unito (Fig. 2), nel quale i valori stessi sono rappresentati in funzione della durata della cementazione — dimostrano subito come la velocità della penetrazione del carbonio nel ferro aumenti coll'elevarsi della temperatura; e come — a temperatura costante — essa vada a mano a mano decrescendo (sebbene lentamente) col crescere della profondità della cementazione. Vedremo or ora — studiando le variazioni nella composizione degli strati cementati — come ciò possa spiegarsi assai facilmente. I risultati raccolti nella tabella e nel diagramma qui uniti ci serviranno come base per lo studio ulteriore della cementazione. Per ora tralascio di commentarli o dedurre conseguenze, li-

[1] Così il Guillet (l. c.) nelle sue esperienze con cementi solidi destinate a stabilire le relazioni fra la durata della cementazione e lo spessore della zona carburata che se ne ottiene, non prolunga la durata della operazione oltre le otto ore, talchè ottiene zone cementate di spessore non superiore ai tre millimetri. Ora in tali condizioni bastano (come dimostrerò meglio ben presto) piccolissime differenze della pressione o della quantità dei gas carburanti che si sviluppano a caldo, in misura impossibile a controllarsi, dalle miscele solide di cementazione, per modificare profondamente i risultati. Ciò che spiega le irregolarità che si osservano nei valori trovati dal Guillet.

mitandomi a far osservare come essi possano costituire una guida importante anche per le applicazioni industriali del processo della cementazione.

Un altro fenomeno che ebbi occasione più volte di osservare, e del quale può darsi una spiegazione soddisfacente, è il seguente: Quando si eseguisce la cementazione a temperature inferiori agli

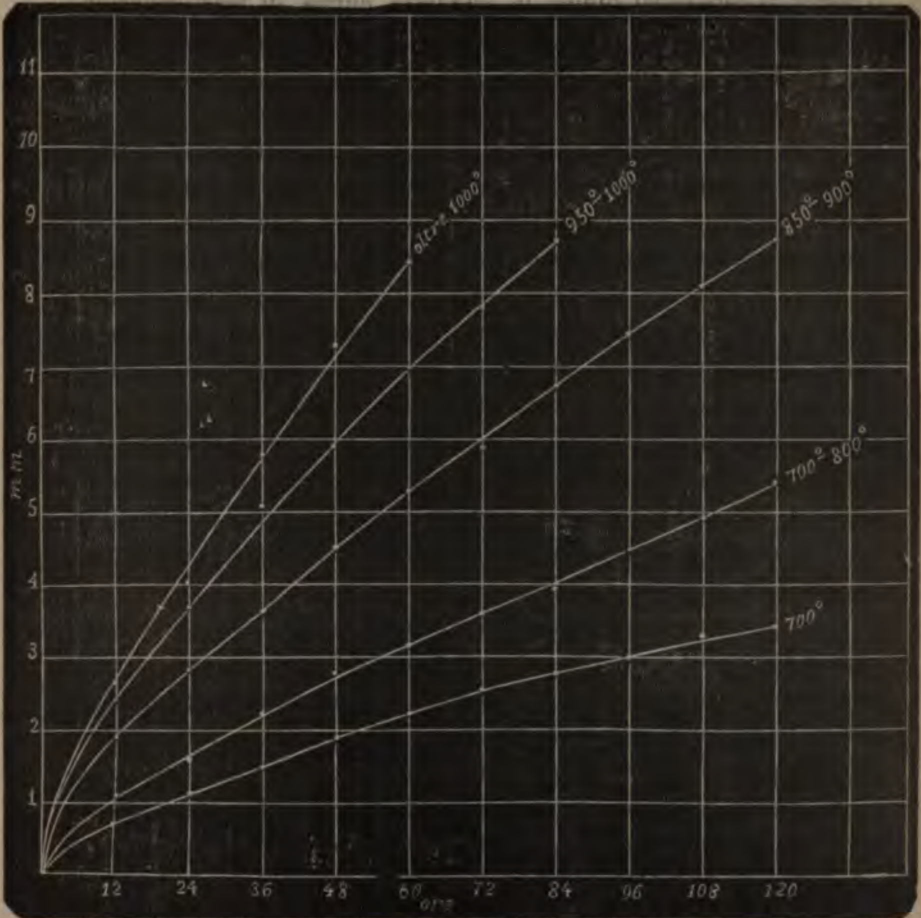


Fig. 2.

850°-900°, la velocità della cementazione cresce (entro certi limiti) col crescere della quantità di carbonio contenuta nell'acciaio che si sottopone alla cementazione; mentre alle temperature superiori ai 900° la velocità della cementazione diminuisce (sebbene lentamente) col crescere del tenore di carbonio dell'acciaio che si cementa.

Si sa che tutti gli acciai ipoeutectici (contenenti meno del 0,9 °/₀ di carbonio) — i soli che si impieghino in pratica per la fabbricazione dell'acciaio cementato — alle temperature comprese fra 690° e le temperature Ar_3 e $Ar_{3.2}$ (variabili, come è noto, col variare del tenore di carbonio, lungo le curve di trasformazione del ferro γ in ferro β e ferro α) sono costituiti da cristalli di ferrite (ferro α o ferro β) separatisi lungo le suddette curve di trasformazione, contornati da strati di martensite, o soluzione solida di cementite nel ferro γ e poco ferro β. Per un dato acciaio ipoeutectico, la quantità di cristalli di ferrite aumenta coll'abbassarsi della temperatura; mentre nelle stesse condizioni la quantità della martensite diminuisce (aumentandone la concentrazione rispetto al carbonio) e diventa minima a 690°: temperatura alla quale l'ultimo residuo di martensite, (al 0,9 °/₀ di carbonio), divenuta satura di cementite, si disgrega completameute nell'eutectico ferrite-cementite (perlite). Ad una data temperatura, compresa nei limiti sopra indicati, la quantità della martensite rimasta come residuo della separazione della ferrite, è tanto maggiore, quanto più alto è il tenore in carbonio dell'acciaio considerato: giacchè la martensite in equilibrio colla ferrite, avendo per ogni temperatura una concentrazione, rispetto al carbonio, perfettamente determinata, dovrà formarsi a quella temperatura in quantità tanto maggiore, quanto più grande è la quantità di carbonio disponibile.

Ora, poichè la sola forma del ferro nella quale il carbonio (o il carburo di ferro) sia notevolmente solubile, è il ferro γ contenuto nella martensite, è naturale che la velocità di dissoluzione del carbonio (e quindi la velocità della sua diffusione (che — come vedremo meglio fra poco — è con essa strettamente connessa) sia tanto maggiore quanto maggiore è la quantità di ferro γ che viene a contatto col materiale capace di cedere carbonio. Ma, come abbiamo già detto, ad una determinata temperatura (compresa nei limiti già indicati: e cioè, inferiore al valore di Ar_3 per l'acciaio considerato), un acciaio ipoeutectico contiene una quantità di ferro γ (nella martensite) tanto maggiore, quanto più elevato è il suo tenore di carbonio, ed è quindi naturale che col crescere dellá percentuale del carbonio nell'acciaio sottoposto alla cementazione, cresca — a temperatura costante — la velocità della diffusione del carbonio nella sua massa.

Quanto all'accrescimento della velocità di diffusione coll'elevarsi della temperatura, si vede chiaramente come — negli intervalli di temperatura e di composizione che ora consideriamo — esso risulti dal sovrapporsi di due cause, la prima delle quali è l'aumento della quantità di ferro γ che si verifica coll'elevarsi della temperatura. La seconda causa non è che il fenomeno generale dell'aumento di « mobilità » che si verifica sempre coll'innalzarsi della temperatura, nei costituenti di tutte le soluzioni solide. Il fatto della sovrapposizione di queste due cause spiega chiaramente il rapido aumento della velocità di cementazione fra 700° e 900° aumento che appare evidente nella Fig. 2. Sopra 900° la prima delle due cause, come ho già detto, cessa di farsi sentire, e l'accrescimento di velocità diviene più lento.

Inoltre, al di sopra di 900°, cessando il fenomeno dell'aumento della quantità di martensite coll'elevarsi del tenore in carbonio, e sostituendosi ad esso l'aumento esclusivo della concentrazione della martensite stessa (la quale forma allora tutta la massa dell'acciaio) rispetto al carbonio, è naturale che ad ogni aumento della percentuale del carbonio nell'acciaio da cementare corrisponda una diminuzione della velocità di diffusione del carbonio nell'acciaio stesso. Questo non è che un caso speciale del fenomeno generale, pel quale una data sostanza si diffonde tanto meno rapidamente in una sua soluzione (sia essa solida o liquida) per quanto maggiore è la quantità di essa già contenuta nella soluzione stessa: e ciò in misura tanto maggiore quanto più ci si avvicina alla concentrazione della soluzione satura.

Tutte queste considerazioni trovano la loro conferma nei risultati delle esperienze descritte poco fa: ciò che risulta evidente dall'esame del diagramma rappresentante tali risultati.

Vediamo ora come le stesse considerazioni diano ragione delle variazioni di concentrazione del carbonio nello strato cementato.

Contrariamente a quanto avveniva nelle esperirnze citate poco fa, destinate a determinare la velocità di penetrazione del carbonio nel ferro — e per le quali la necessità di estrarre frequentemente dal forno le barrette cementate, per determinarvi la profondità della cementazione, rendeva particolarmente adatto l'uso del pic-

colo forno che ho sopra descritto, e delle cassette di cementazione in lamiera d'acciaio — nelle esperienze (delle quali debbo ora riferire i risultati) destinate a determinare le variazioni della concentrazione del carbonio nella zona cementata, mediante l'analisi di strati successivi ricavati da una zona carburata molto spessa, si prestò assai meglio l'uso di un grande forno a cementazione, a combustibile gassoso, nel quale era assai più facile mantenere costante la temperatura: ciò che ha (come fra poco vedremo) essenziale importanza in questa seconda serie di esperienze. Un altro vantaggio dell'impiego di un grande forno, è la possibilità di sostituire (come ho già detto), alle cassette a cementazione d'acciaio, casse costruite con materiali refrattari, la cui durata è molto superiore a quella delle prime.

In questa seconda serie di esperienze adoperai barrette di acciaio di due tipi distinti: le une cilindriche, le altre in forma di parallelepipedi rettangoli.

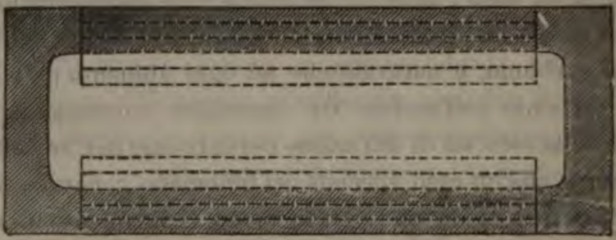


Fig. 3.

Compiuta la cementazione alla temperatura voluta e durante il tempo voluto, facevo estrarre dal forno la cassa coi pezzi d'acciaio, e li lasciavo raffreddare lentamente (in generale pel completo raffreddamento occorrevano da 12 a 20 ore). Poi, pulita accuratamente la superficie delle barrette, ne facevo tagliare una serie di strati dello spessore di mm. 0,5 o 1, a seconda dei casi. Per le barrette cilindriche facevo tagliare gli strati al tornio, lasciando intatte le due teste del cilindro, per uno spazio di circa 5 cm.: e ciò per evitare le zone nelle quali la cementazione aveva avuto luogo, oltre che sulla snperficie cilindrica, anche attraverso le due basi del cilindro. La Fig. 3 rappresenta la sezione assiale di una di queste barrette: la superfcie tratteggiata rappresenta la sezione della zona carburata: le linee tratteggiate delimitano le sezioni degli strati successivi asportati dal tornio. Così pure per le

barrette in forma di parallelepipedo, facevo tagliare gli strati — con una piallatrice — da un rettangolo più piccolo della faccia della barretta, onde lasciar da parte i materiali vicini agli spigoli, nei quali la diffusione del carbonio aveva avuto luogo, non solo attraverso la faccia esaminata, ma anche attraverso gli orli delle facce contigue. (V. Fig. 4. Il significato delle varie parti vi è analogo a quello della fig. 3). La tornitura o la piallatura, ricavata dai vari strati, veniva raccolta accuratamente in tubetti distinti, e e vi si determinava il carbonio per pesata (allo stato di anidride carbonica) bruciandolo con acido cromico, secondo il metodo di Särnström, modificato da Corleis.

Nelle tabelle seguenti sono raccolti i risultati di quattro esperienze successive, eseguite cementando a 850°-880°, con una miscela

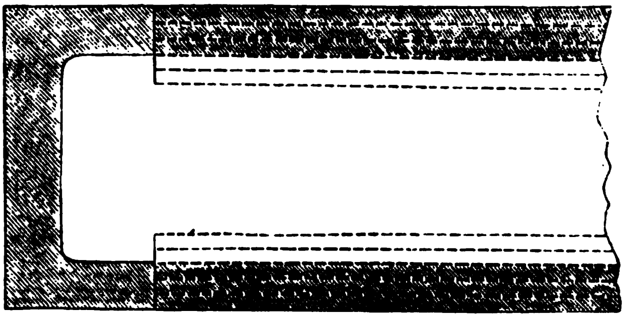


Fig. 4.

di 70 parti di carbone vegetale e 30 parti di carbone animale, delle barrette cilindriche di un acciaio della seguente composizione

Carbonio	0,05 %
Manganese.	0,28
Silicio	0,011
Fosforo.	0,035
Zolfo	0,042

La concentrazione del carbonio, risultante dall'analisi degli strati successivi dello spessore di un millimetro, è riferita nelle tabelle alla profondità corrispondente alla superficie mediana di ciascuno strato: così la concentrazione nel primo strato di un millimetro (evidentemente più elevata verso l'esterno che non verso l'interno) è riferita alla profondità di mezzo millimetro: quella

del secondo, alla profondità di un millimetro e mezzo: quella del terzo a due millimetri e mezzo... e così via. Così che ad ogni profondità corrisponde la composizione media dello strato dello spessore di un millimetro la cui zona intermedia si trova alla profondità stessa. La cementazione fu protratta, nella prima esperienza durante 36 ore di pieno fuoco; nella seconda durante 60 ore: nella terza durante 96 ore; nella quarta durante 360 ore.

I.

Durata della cementazione: 36 ore — Temperatura 850°-880°

Profondità in mm.	Carbonio °/₀	Profondità in mm.	Carbonio °/₀
0,5	1,02	6 5	0,16
1,5	1,00	7,5	0,14
2,5	0,94	8.5	0,12
3,5	0,66	9,5	0,10
4,5	0,43	10,5	0,08
5,5	0,22	11,5	0,07

II.

Durata della cementaziane: 60 ore — Temperatura 850°-880°

Profondità in mm,	Carbonio °/₀	Profondità in mm.	Carbonio °/₀
0,5	1,03	7,5	0,33
1.5	1,02	8,5	0,24
2,5	1.00	9,5	0,18
3,5	0,95	10,5	0.14
4,5	0,83	11,5	0,11
5.5	0,66	12,5	0,09
6,5	0,50	13,5	0,08

III.

Durata della cementazione: 96 ore — Temperatura 850°-°880°

Profondità in mm.	Carbonio °/₀	Profondità in mm.	Carbonio °/₀
0,5	1,04	9,5	0,42
1,5	1,03	10,5	0,33
3.5	0,99	11,5	0,27
4,5	0,92	12,5	0,23
5,5	0,84	14,5	0,16
6,5	0,73	15,5	0,14
8,5	0,53	17,5	0,11

IV.

Durata della cementazione: 360 ore — Temperatura 850°-880°

Profondità in mm.	Carbonio %	Profondità in mm.	Carbonio %
0,5	1,01	22,5	0,43
2,5	0,95	24,5	0,37
4,5	0,90	26,5	0,33
6,5	0,85	28,5	0,28
8,5	0,79	30,5	0,25
10,5	0,73	32,5	0,22
12,5	0,67	34,5	0,18
14,5	0,62	36,5	0,17
16,5	0,57	38,5	0,15
18,5	0,52	40,5	0,14
20,5	0,47		

I numeri delle tabelle precedenti sono rappresentati graficamente nei diagrammi qui uniti (Fig. 5 — N. I-II-III-IV) nei quali le percentuali del carbonio nei vari strati sono riportate come ordinate, e le profondità corrispondenti (pari alla distanza in millimetri della superficie mediana di ciascuno strato, dalla superficie esterna del pozzo metallico) sono rappresentate come ascisse.

Risulta subito evidente come la forma delle curve che rappresentano la concentrazione del carbonio in funzione della profondità dello strato analizzato, vari notevolmente col variare della durata della cementazione.

E precisamente: nelle cementazioni di minor durata si ottiene uno strato superficiale ad un tenore di carbonio all'incirca uguale a quello che si ottiene nelle cementazioni più prolungate: ma — mentre nelle zone carburate profonde, che si ottengono colle cementazioni molto lunghe (quale è quella a cui si riferisce la mia IV esperienza), il tenore di carbonio va diminuendo dall'esterno all'interno gradatamente, e all'incirca uniformemente — per le zone di pochi millimetri di spessore, ottenute con una cementazione (quale è quella, ad esempio, a cui si riferisce la mia tabella I) di poche ore, ad una temperatura inferiore ai 900°, il tenore di carbonio varia di poco nella prima metà (circa) esterna della zona e diminuisce poi rapidamente nella porzione più profonda della zona stessa. Per le durate intermedie (Tab. II e III), la forma della curva delle concentrazioni è intermedia fra le due forme estreme

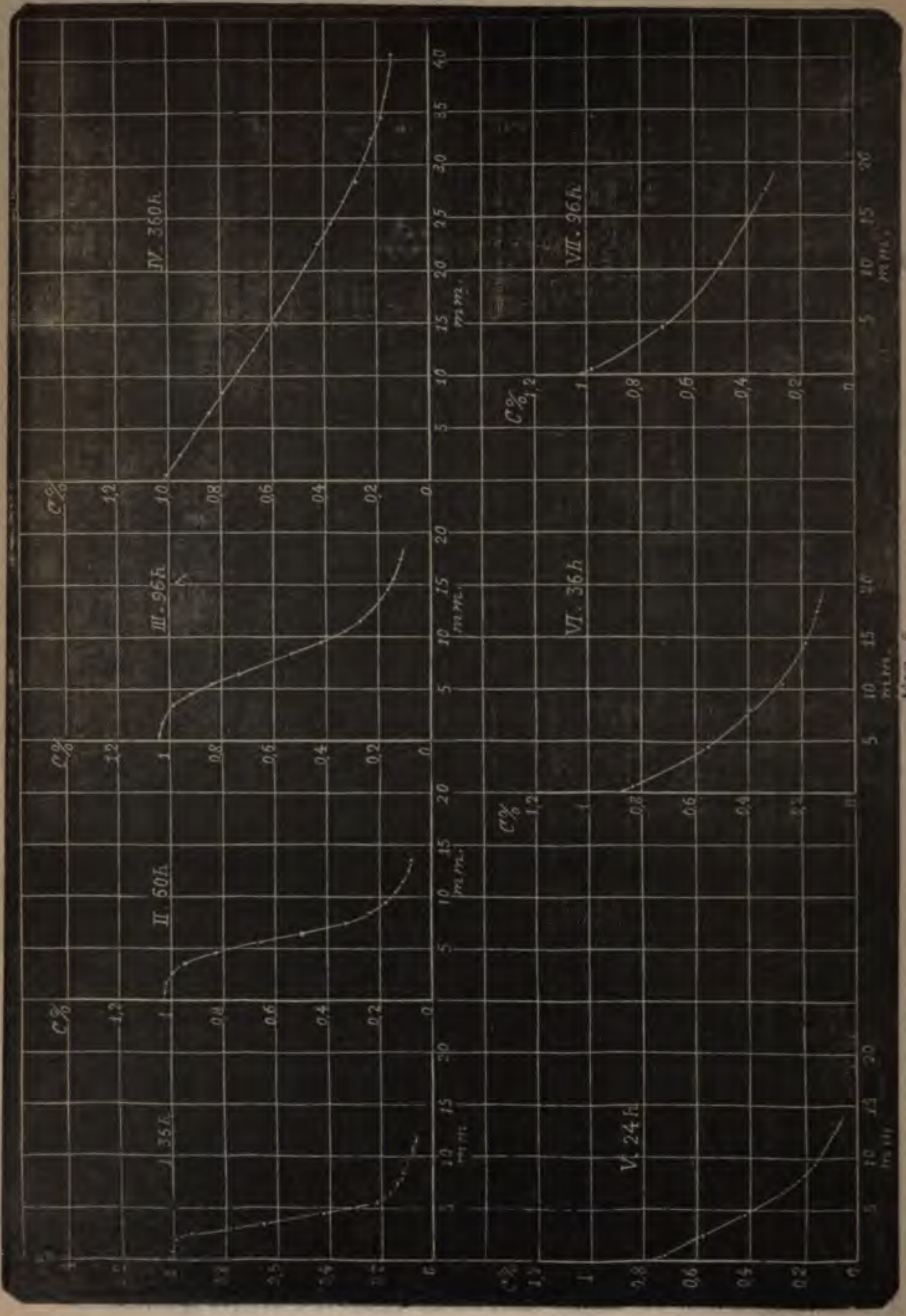


FIG. 5.

or ora indicate (Tab. I e IV). Orbene, questi fenomeni trovano una facile spiegazione nelle osservazioni che ho esposte poco fa. Infatti, alle temperature anche di poco inferiori a 900°, o quando l'acciaio da cementarsi non contiene più del 0,10 0,15 %, di carbonio, ci troviamo appunto nelle condizioni nelle quali ho mostrato che la velocità di diffusione (o di assorbimento) del carbonio cresce rapidamente col crescere del tenore iniziale del carbonio nell'acciaio. Ne segue che, non appena gli strati esteriori del metallo hanno assorbito un po' di carbonio, l'ulteriore assorbimento di questo elemento in essi diventa molto più rapido, mentre la velocità colla quale il carbonio passa da essi agli strati contigui più profondi (ancora a basso tenore di carbonio, e quindi incapaci di assorbirlo rapidamente) si mantiene molto bassa. E' quindi naturale che gli strati superficiali — che vanno a mano a mano acquistando in maggior misura la proprietà di assorbire rapidamente il carbonio, e di cederlo lentamente agli strati contigui — divengano in breve fortemente carburati, anche prima che la carburazione possa raggiungere una notevole profondità. Il grado di carburazione degli strati superficiali dovrà crescere, fino a superare il valore al quale cessano le cause del rapido aumentare della diffusibilità del carbonio coll'aumentare della concentrazione di questo elemento: e abbiamo veduto che tale valore varia col variare della temperatura. Aumentando poi di molto la durata della concentrazione, è ben naturale che queste forti differenze di concentrazione vadano scomparendo, poichè l'aumento della velocità di assorbimento del carbonio va a poco a poco comunicandosi — in misura decrescente — agli strati più profondi dell'acciaio: così che la concentrazione del carbonio nella zona carburata va infine diminuendo a poco a poco dall'esterno all'interno.

Questi fenomeni devono, naturalmente, scomparire per le cementazioni eseguite a temperature superiori a 900°. — In questi casi la forma della curva della concentrazione del carbonio in funzione della profondità, dev'essere — per qualsiasi profondità della carburazione — quella ben conosciuta rappresentante la diffusione isotermica di una sostanza in un'altra — solida — che non subisca durante il processo alcuna variazione nelle sue proprietà fisiche. Ciò è confermato dai risultati delle seguenti tre cementazioni, eseguite su barrette parallelepipede, dello stesso acciaio adoperato

per le altre esperienze, collo stesso cemento e in condizioni il più possibile uguali a quelle in cui avevo operato prima, ma alla temperatura di 1050°.

I.

Durata della cementazione: 24 ore — Temperatura 1050°

Profondità in mm.	Carbonio %	Profondità in mm.	Carbonio %
0,5	0,72	6,5	0,29
2,5	0,58	9,5	0,17
4,5	0,43	12,5	0,09

II.

Durata della cementazione: 36 ore — Temperatura 1050°

Profondità in mm.	Carbonio %	Profondità in mm.	Carbonio %
0,5	0,84	10,5	0,27
4,5	0,55	14,5	0,18
7,5	0,39	17,5	0,14

III.

Durata della cementazione: 96 ore — Temperatura 1050°

Profondità in mm.	Carbonio %	Profondità in mm.	Carbonio %
0,5	0,99	10,5	0,50
4,5	0,72	17,5	0,33

I tre diagrammi quì uniti (V. Fig. 5 — N. V-VI-VII) costruiti coi numeri delle tre tabelle precedenti in modo analogo a quello col quale sono stati costruiti i diagrammi delle cementazioni a 850°, confermano quanto ho detto sopra.

Le esperienze precedenti dimostrano chiaramente l'influenza notevolissima — e non « continua » come molti hanno affermato — della temperatura sulla velocità della cementazione: e, quindi, sulla profondità della zona carburata, e sulla distribuzione del carbonio in essa. L'esperienza mi ha dimostrato come ci si possa valere di tale discontinuità della relazione che lega la temperatura alla velocità della diffusione del carbonio nell'acciaio, per ottenere strati cementati dotati di proprietà meccaniche diverse, dovute ad una diversa distribuzione del carbonio nel loro spessore. Non posso

qui entrare in particolari su questo argomento, ma ognuno può facilmente vedere in qual modo tali differenze possano ottenersi, quando osservi le forti differenze che passano fra i quattro diagrammi (« concentrazione-profondità ») della prima serie ed i tre della seconda, e pensi che con semplici variazioni successive della temperatura di cementazione possono ottenersi combinazioni dei primi coi secondi.

Altre serie di ricerche (che — come ho già detto — pubblicherò in parte fra breve) dimostrano, e definiscono in molti casi, l'analoga influenza che (in grado anche maggiore) esercita la natura del cemento.

Roma, Marzo 1908.

Su un nuovo concetto di elemento.

Nota di ALDO MIELI

(Giunta il 10 maggio 1908).

Il concetto che si ha attualmente di elemento non è a mio parere mondo da difetti assai gravi, e tali anche da rendere desiderabile un cambiamento di esso. Questi difetti si possono raggruppare in due classi: in quelli insiti nella definizione stessa e che non sono eliminabili che con un cambiamento del concetto, ed in quelli che emergono perchè la volontà degli scienziati si mette in contradizione con la definizione già accettata. Esaminerò con la massima brevità queste due serie di difetti, tanto più che dell'attuale concetto di elemento farò in altro luogo una lunga critica.

Anzitutto è da eliminarsi una pseudodefinizione di elemento che, sebbene vuota di senso per se stessa, può ricorrere alla mente di qualcuno forse troppo imbevuto di teorie meccanistiche (1). Si dice che le sostanze sono formate di molecole e che le molecole sono formate di atomi; ultimamente si dice ancora che gli atomi sono formati di elettroni. Non intendo discutere qui queste asserzioni; voglio rilevare solamente come in base ad esse si definiscano

(1) Al danno di queste ho fra l'altro accennato in due pubblicazioni. Rivista scientifico-industriale, 39 (1907) pag. 91 e 141.

come elementi le sostanze, le molecole delle quali sono formate tutte da atomi della stessa specie, come reazioni chimiche quelle nelle quali si ha un cambiamento di aggruppamenti di atomi nelle diverse molecole, come reazioni radioattive quelle nelle quali si ha una catastrofe atomica con conseguente fuggi fuggi di elettroni. Ora queste definizioni sono evidentemente nulle perchè, ammessa e non concessa l'esistenza delle molecole, degli atomi e degli elettroni come costituenti gli atomi stessi, non esiste alcun criterio per vedere o per esaminare queste molecole e questi atomi.

La definizione che ora si dà in generale del concetto di elemento si può salvo, qualche aggiunta non essenziale, far rimontare fino a R. Boyle. Essa suona così: Si dicono elementi quelle sostanze che noi non siamo riusciti a scomporre in sostanze più semplici. Nella forma più rigorosa data ultimamente da Ostwald si definiscono come elementi quelle sostanze che sottoposte a variazioni qualunque di temperatura e pressione (o anche di altri fattori d'intensità) formano sempre fasi ilotrope, ossia si conservano sempre con le proprietà di individui chimici.

Questa definizione, a me sembra, ha due difetti principali. Quella di includere come dogma l'esistenza di elementi così definiti, fatto questo che può essere il risultato di ricerche ulteriori, non l'espressione di una definizione che da queste deve essere indipendente e che deve solamente avere una utilità per i simboli e l'economia che introduce; quella inoltre di dare come elementi, non un certo gruppo di sostanze definite per loro proprietà specifiche, accessibili direttamente ai nostri sensi, indipendenti da noi, ma invece un gruppo provvisorio, i componenti del quale non sono caratterizzati da alcunchè di speciale, e che di giorno in giorno, con le nuove scoperte può cambiare nel numero e nella qualità. I difetti insiti nella definizione sono dunque quelli che essa annette qualcosa di *assoluto* e che essa è del tutto *soggettiva*.

Il difetto del concetto attuale di elemento che proviene dalla volontà degli scienziati, perchè questa si mette in conflitto con la definiziene già data, è dovuto al fatto seguente: Durante il secolo XIX si era giunti ad un gruppo di elementi che presentava il vantaggio di una grande comodità per ragioni che tutti sanno e che qui è inutile ripetere; le esperienze ultime sui fenomeni radioattivi hanno mostrato come gli elementi già ammessi dovevano in

parte essere riconosciuti come composti, cosa questa che cagionava degli svantaggi in molti casi. Molti scienziati si sono sforzati allora di conservare la definizione antica, pur facendo in modo che gli elementi già ammessi si dovessero ancora considerare come elementi ad onta della loro scomponibilità. E, trascurando la distinzione insostenibile basata sugli atomi e sugli elettroni, si è voluto vedere una diversità di qualità (non solamente di quantità) fra le reazioni ordinarie nelle quali si può arrivare solamente agli elementi e quelle radioattive nelle quali gli elementi si trasmutano fra di loro. Nel lavoro del quale ho parlato più sopra mi tratterrò lungamente per dimostrare appunto come non possa farsi una distinzione di qualità fra le reazioni ordinarie e radioattive (¹), e come la soluzione di continuità che in un certo senso osserviamo fra di esse debba esistere solamente *per noi* essendo collegata alle nostre condizioni di esistenza. E' chiaro dunque che volendo conservare la definizione che possiamo dire di Boyle, oltre i difetti inerenti a questa ci si mette in *contradizione con la nostra volontà.*

Per le cose anzidette si è venuto manifestando un senso di malessere nel costringere le nostre teorie nella vecchia definizione, e questo senso si è reso veramente palese dopo le scoperte sulla radioattività. Tutti o quasi tutti sentono ora il bisogno che il vecchio concetto venga modificato. Così, per citare nna opinione espressa in un libro uscito or sono pochi giorni, (²), Sidney Young parlando del concetto che ci occupa e volendo conservare il gruppo antico degli elementi dice: « If, then, an element be defined as a substance which cannot, *by any means known to us,* be decomposed *at will* into simpler forms of matter, it will be correct to classify, not only the metals uranium and thorium, but also the radio-active gaseous emanation as element ». Ma è costretto ad aggiungere subito: « In the light of Ramsay's recent observation of the disintegretion of copper, however, it appears probabile that the definition will require modification ».

Per ovviare a questi varî inconvenienti, e per raggiungere anche vantaggi maggiori, io ho proposto pochi mesi or sono in un

(¹) Ho già accennato a questo in un lavoro pubblicato nel supplemento annuale della Enciclopedia di Chimica. Torino, cfr. vol. 23 (1907) pag. 224 e seg.

(²) Sydney Young, *Stoichiometry*, London, 1908. Le parole citate si trovano a pag. 5. Il corsivo è dell'autore.

articolo pubblicato nella Rivista Scientifico-Industriale di Firenze [1] una nuova definizione di elemento corrispondente ad un nuovo concetto. Rimando all'articolo citato per la definizione e per gli esempi riportati, od anche all'articolo più ampio che pubblicherò fra breve tempo; qui do solamente un accenno del carattere principale della nuova definizione e dei suoi principali vantaggi.

Il punto di partenza sul quale mi sono basato per stabilire la definizione è di eliminare ogni e qualunque concetto di assoluto. Perciò io non vengo a ricercare *fino a che punto* noi potremo, chi sa quando, arrivare a trasmutare le sostanze, o per lo meno ad osservare queste trasmutazioni o, peggio ancora, quali siano i *veri* (!) elementi primordiali, ma mi occupo di sapere solamente *quali* siano le trasformazioni *possibili* colle sostanze e con i mezzi *con i quali agisco*. Di qui viene la introduzione nel concetto di elemento e del sistema di sostanze che io considero, e del campo di condizioni fisiche nel quale esso si trova. In modo analogo in algebra od in geometria, quando si parla della risolubilità di un problema, si dicono, o si sottintendono sempre come conosciuti, gli elementi matematici o le operazioni che *vogliamo* o *possiamo* adoperare. E il risultato viene diverso secondo che si adoperano i numeri reali od anche i complessi, le funzioni algebriche o le ellittiche, il compasso e la riga o curve di ordine superiore o trascendenti.

Così pure nello stabilire la definizione ho cercato, e questo in modo simile a quello adoperato da Ostwald nel modificare la dizione dell'antica definizione, di tenermi immune da concetti estranei e forse assai metafisici di corpi semplici o composti e simili. Ho procurato infine di dare alla definizione una forma tale che essa mostri chiaramente che cosa ci si può attendere dal concetto di elemento: l'ottenimento cioè di un certo numero di simboli, che, per essere adoperati con la maggiore utilità possibile nella scienza, devono, a seconda del caso trattato, essere nel numero minore compatibile con l'esatta descrizione di alcune proprietà di sistemi di sostanze, e con l'istituzione di efficaci previsioni delle reazioni che in questi sistemi possono avvenire.

Conseguentemente alle suddette premesse la mia definizione suona così:

[1] Vol. 39 (1907) pag. 133. — Un *Autoreferat* di questo articolo si trova nel Physikalisch-chemisches Centralblatt, Vol. V (1908) pag. 97.

Si abbia un dato sistema di sostanze ed un dato campo di condizioni fisiche. Definiremo allora come elementi di quel dato sistema, entro quel dato campo, un gruppo di sostanze che vengono trovate nella maniera seguente. Si trovano le componenti (nel senso dellla regola delle fasi) del sistema ([1]); queste componenti si considerano in un sottosistema qualunque del sistema, ed entro un sottocampo qualunque del campo considerato e si ripete l'operazione di trovare le componenti di questi. Le componenti devono però venire scelte con la condizione che esse siano tali che esprimano la composizione di una fase qualunque del sistema con formule aventi coefficienti tutti positivi. In tal modo si ha in ogni caso un sistema univocamente determinato di componenti ([2]). Si ripete l'operazione di ricerca delle componenti costruendo tutti i sistemi ed in campi possibili con le date condizioni. Si arriverà finalmente ad un gruppo di componenti non ulteriormente scomponibile e che diremo essere quello degli elementi di quel dato sistema in quel determinato campo.

I vantaggi che offre la nuova definizione, oltre quello di eliminare i difetti sopra rammentati, sono diversi. Rammenterò qui solamente che, a seconda dello scopo che uno vuol conseguire o delle comodità delle quali vuole usufruire, si può fare una scelta adatta di un sistema e di un campo in modo che secondo il caso si avrà un gruppo di elementi piuttosto che un altro. Così la chimica ordinaria potrà scegliere sempre un sistema ed un campo adatto affinchè vengano come elementi quelli che ora tanto opportunamente sono compresi nel sistema periodico o che presentano proprietà caratteristiche per lo spettro. Il gruppo degli elementi invece dovrà variare per chi vorrà occuparsi dei fenomeni di radioattività, e così pure dovrà essere un altro per chi si vuole

([1]) Credo utile riportare la definizione di componente secondo Ostwald, Findlay, ecc.: Quelle sostanze che variando indipendentemente le une dalle altre possono esprimere sotto forma di un'equazione chimica la composizione di una fase qualunque di un sistema quando esso si trova in stato di equilibrio, e che sono nel minor numero possibile, si dicono componenti di questo sistema.

([2]) Univocamente determinato nel senso che, nel caso si abbiano due (o più) gruppi nel quale una componente è diversa, questa e quella che essa sostituisce siano perfettamente equivalenti l'una all'altra. Così potranno in generale essere equivalenti e quindi sostituibili l'una all'altra acqua e ghiaccio, zolfo trimetrico e solfo monoclino, ecc.

occupare di un dato sistema ristretto a poche sostanze e ad un non grande campo di condizioni fisiche, come può accadere principalmente nello studio di questioni che trovano la loro applicazione nella tecnica.

P. S. Nel Chemisches Centralblatt (1908, vol. I, pag. 435) è comparsa una recensione del mio articolo già citato che venne pubblicato nella Rivista Scientifico-Industriale. Sorvolando su alcune inesattezze in essa contenute, bisogna però che rilevi un punto nel quale è stato completamente frainteso il mio pensiero.

Si legge infatti « Betrachtet man all die unendlichen, möglichen physikalischen Bedingungen, so würde man schliesslich auf ein einziges Element geführt werden ». Ora l'affermazione *dogmatica* dell'esistenza di un unico elemento non solamente è ben lungi dal mio pensiero, ma nemmeno io l'ho espressa nell'articolo citato. In questo dicevo semplicemente che estendendo all'infinito il campo delle condizioni fisiche (ossia tendendo al limite con campi sempre più grandi) si poteva dare la *possibilità* di arrivare, per un tale sistema e campo, ad un solo elemento, e che in tal caso la composizione di una data fase sarebbe allora solamente data dalle condizioni fisiche. Ed ho aggiunto inoltre espressamente che un tal caso, nè lo ammettevo, nè lo ripudiavo, e ciò perchè non solamente è l'esperienza quella che potrà darci in avvenire un criterio col quale potremo giudicare se coll'allargare del campo si tenda a ridursi ad un solo elemento, ma anche perchè può darsi il caso di non giungere mai a poter risolvere questa questione.

Ancora su un nuovo concetto di elemento.
(Risposta ad una possibile obbiezione).

Nota di ALDO MIELI.

(Giunta il 10 maggio 1908).

Un'obbiezione che molto facilmente può farsi alla definizione che io ho dato di elemento secondo il nuovo concetto da me introdotto [1], obbiezione che a prima vista sembra possa esser giusta e

[1] Vedi Rend. Acc. dei Lincei, vol. XVII, 1° sem. (1908), pag. 374; Gazz. chim. ital. vol.   , pag.   ; Rivista scientifico-Industriale, vol. 39 (1907), pag. 133.

che quindi fa colpo, è quella che si ottiene facendo il ragionamento seguente:

Supponiamo di avere una sostanza Z che in un dato campo possa scomporsi nelle quattro sostanze M, N, P, Q; supponiamo inoltre che esistano i composti

$$A = MN \ ; \ B = PQ \ ; \ A' = MP \ ; \ B' = NQ .$$

Supponiamo ora di poter trovare un campo tale che possa avere in una certa parte di esso, che eventualmente può coincidere coll'intiero campo, la scomposizione.

$$Z \rightarrow A + B$$

ed in un'altra parte, che eventualmen e può coincidere con la prima totalmente od in parte, l'altra

$$Z \rightarrow A' + B' ;$$

supponiamo inoltre che nel campo prescelto A, B, A', B' non siano ulteriormente scomponibili. Naturalmente in generale non si avrà la possibilità della reazione A $\rightleftarrows$ A' e dell'altra B $\rightleftarrows$ B'.

Non si ha allora il caso di una sostanza che può essere espressa come formata da due gruppi diversi di elementi? E deve notarsi che questi due gruppi non sono formati da sostanze che singolarmente si equivalgono le une alle altre.

L'obbiezione come ho detto, sembra grave; è facile però persuadersi che essa non ha alcun valore e che la sua apparente gravità risiede solamente nel fatto che gia sappiamo per altra via che A, A', B', sono scomponibili nella maniera già detta. E la cosa si vedrà facilmente.

Supponiamo dunque di avere il suddetto campo dove Z si può scomporre nei due gruppi A + B ed A' + B'. Supponiamo ancora che in grandezza (peso) sia A   A' e B   B'; supponiamo ancora per fissare le idee che B' < B. Se questo non fosse. sarebbe facile scambiando i simboli delle lettere di ridurci a questo caso.

Nel campo considerato, magari passando attraverso a Z, sarà sempre possibile la reazione

$$A + B \rightleftarrows A' + B'$$

onde potremo scrivere l'equazione ponderale, supposta una volta avvenuta tutta una reazione, una volta tutta l'altra

$$A + B = A' + B'.$$

Le quantità di queste quattro sostanze non sono dunque indipendenti, ma potremo sempre esprimere una di esse in funzione delle altre tre, per esempio

$$A' = A + B - B'$$

che se poniamo $B - B' = D$, dove D per le supposizioni fatte è un numero positivo, si riduce a

$$A' = A + D.$$

Supposto che altre reazioni eventuali del campo non modifichino il valore di queste sostanze come elementi, potremo sempre supporre di avere fra gli elementi del sistema questi tre:

$$A \;,\; B' \;,\; D.$$

Le altre sostanze si esprimono sempre per mezzo della somma di queste; abbiamo infatti:

$$A' = A + D \quad \text{e} \quad B = D + B'.$$

Nel nostro campo quindi troviamo tre elementi (nel campo più largo prima considerato essi erano quattro, ma ciò non deve meravigliare essendo il numero degli elementi funzione del campo), elementi che soddisfano perfettamente, purchè, come è evidente, si supponga che non vi siano altre sostanze presenti che possano influire sulla loro funzione come elementi.

Si vede così facilmente che l'obbiezione sopra sollevata cade completamente.

Nel caso limite, dal quale per le quantità che si ottengono si ha in peso $A = A'$ e $B = B'$, è facile vedere che A e A' e B e B' si equivarrebbero completamente.

Sarà utile per chiarire le idee aggiungere qualche esempio pratico. Siccome non è facile trovare in realtà dei casi che corrispondano perfettamente a quello trattato, farò dapprima un caso addirittura ideale che però può offrire un certo interesse dal lato dello studio della formazione di certi concetti nella scienza, e dopo tratterò un caso in cui avvengono reazioni che hanno tutta la possibilità di avvenire realmente.

Supponiamo di avere in un dato campo una sostanza formata da acqua e da un ideale bicloruro di zolfo, sostanza che scriverò

$$Z = (H_2OSCl_2).$$

Supponiamo che nel campo considerato la sostanza Z si possa scomporre in due modi, nel primo

$$A = H_2O \qquad B = SCl_2$$

e nell'altro

$$A' = H_2Cl_2 \qquad B' = SO$$

Nel campo considerato però non sia possibile la scomposizione in H_2 , O , S , Cl_2.

Quali saranno gli elementi in questo campo dipendentemente dalla sostanza Z, sempre supponendo che eventuali sostanze presenti non abbiano influenza su di essi per la loro funzione di elementi? Evidentemente, secondo quello che ho dette sopra, essi saranno

$$H_2O \quad , \quad SCl_2 \quad , \quad (SCl_2 - SO)$$

la quale ultima ipotetico sostanza possiamo anche scrivere $Cl_2 - O$ e denominare cloro deossigenato. Forse questo simbolo e questa parola stonano a quelli abituati agli ordinari elementi ed alle ordinarie convenzioni. Ma io ho scelto l'esempio appositamente in questo modo non perchè una volta si sia potuto credere che il cloro potesse dare ossigeno, ma perchè in realtà se si verificasse il caso ora citato, sia con gli elementi definiti coll'antica definizione, sia con quelli secondo la mia, credo si stabilirebbe un simbolo che dovrebbe corrispondere ad un elemento che ancora si direbbe non si è potuto isolare, e che si concepirebbe nel modo che ho sopra descritto. E di esso, introducendo ulteriori concetti, si potrebbero trovare altre proprietà, ad esempio quella espressa dal peso atomico. E del resto non si fa ciò attualmente anche per il radio che non si conosce direttamente, ma che si dice esistere come componente di altre sostanze? E pur essendo in questo caso in condizioni alquanto diverse non si fa una cosa analoga per l'ammonio?

Passiamo all'altro esempio che, eliminate alcune complicazioni, si può benissimo verificare.

Prendiamo l'acido monobromocinnamico

$$C_6H_5 - CH_2 - CHBr - COOH,$$

Sappiamo che per una reazione generale degli acidi carbossilici per riscaldamento l'acido suddetto si può trasformare in bromoetilbenzolo ed anidride carbonica

$$(A)\quad CO_2 \qquad\qquad (B)\quad C_6H_5 - CH_2 - CH_2Br\,.$$

Sappiamo pure che per un'altra reazione generale dei composti aventi il gruppo $-CH_2 - CH\,Br -$, riscaldandolo con potassa esso può scomporsi in acido cinnamico ed acido bromidrico

$$(A')\quad C_6H_5 - CH = CH - COOH \qquad\qquad (B')\quad HBr$$

Supponiamo ora che nel campo considerato non siano possibili ulteriori scomposizioni. Avremo allora dipendentemente dalla prima sostanza (acido monobromocinnamico) i tre elementi

$$CO_2 \;\; ; \;\; HBr \;\; ; \;\; C_6H_5 - CH_2 - CH\,.$$

In questo caso i tre elementi esisterebbero (nel senso dell'ordinaria chimica) realmente; infatti anche quello (B — B') sarebbe un radicale che effettivamente si trova.

Un esempio del tutto simile si può avere con l'acido bromoetilbenzoico

$$C_6H_4\!\left\langle\begin{matrix}COOH\\ CH_2 - CH_2 - Br\,.\end{matrix}\right.$$

Per le stesse cause e con le stesse reazioni di prima possiamo avere da esso le sostanze

$$(A)\quad CO_2 \qquad\qquad (B)\quad C_6H_5 - CH_2 - CH_2Br$$

e le altre

$$(A')\quad C_6H_4\!\left\langle\begin{matrix}COOH\\ CH_2 = CH_2\end{matrix}\right. \qquad\qquad (B')\quad HBr$$

ed i tre elementi sarebbero ancora

$$CO_2 \;\; ; \;\; HBr \;\; ; \;\; C_6H_5 - CH_2 - CH\,.$$

Sui sali di Roussin.

Nota VI di I. BELLUCCI e P. DE CESARIS.

(Giunta il 16 maggio 1908).

In prosecuzione di nostre Note già pubblicate (1) intorno ai sali di Roussin, ossia ai ferronitrosolfuri, riferiamo altri risultati ottenuti in nuove ricerche da noi compiute tanto sui nitrosolfuri della prima serie $[Fe^4(NO)^7S^3]R'$ che su quelli della seconda serie $[Fe(NO)^2S]R'$.

È evidente come il cardine principale della costituzione dei ferronitrosolfuri poggi sul grado di ossidazione che spetta agli atomi di ferro in quelli contenuti. Nell'ultima nostra Nota (loc. cit.) abbiamo stabilito che i nitrosolfuri di entrambe le serie si sciolgono a caldo in acido cloridrico, in ambiente inerte, dando tutto il ferro allo stato ferroso e lasciando sfuggire inossidato tutto lo zolfo allo stato di acido solfidrico (salvo quantità minime che ne rimangono, allo stato elementare, nel caso dell'eptasale). Questo fatto, di un significato ben notevole, porta ad escludere, se non totalmente, in massima parte, la presenza di atomi ferrici nelle molecole dei nitrosolfuri, giacchè essi in tal caso, passando in soluzione, avrebbero dovuto necessariamente ossidare almeno una parte dell'acido solfidrico.

L'esistenza del ferro allo stato ferroso nei nitrosolfuri trova inoltre il più valido appoggio nella completa e davvero sorprendente resistenza che questi sali oppongono ai più energici agenti riduttori, sulla quale circostanza ampiamente ci siamo intrattenuti nelle nostre Note precedenti. Ed essa trae ancora maggior validità dal fatto che tale grandissima resistenza si trova in forte contrasto con quella labilissima che i nitrosolfuri stessi offrono, anche nelle condizioni più blande, di fronte agli agenti ossidanti. Mentre, ad esempio, come abbiamo già notato, una soluzione acquosa del sale $[Fe^4(NO)^7S^3]K$ può venire lungamente bollita, in corrente di anidride solforosa o di acido solfidrico, senza che il sale stesso si alteri affatto, basta invece aggiungere alla soluzione acquosa dello stesso

(1) Bellucci e Venditori, Gazz. chim. ital. *35* (2), 518 (1905); Bellucci e Cecchetti, id. id., *37* (1), 162 (1907); Bellucci e Carnevali, id. id. *37* (2), 22 (1907); *38* (1), 63 (1908); Bellucci e De Cesaris, id. id., *38* (1), 617 (1908).

sale, a temperatura ordinaria, soltanto una quantità minima di permanganato o di persolfato potassici perchè molto rapidamente possa notarsi una completa demolizione di esso. Non si tratta quindi nel caso dei nitrosolfuri che di un grado di complessità unilaterale che parla tutto in favore di composti ferrosi e non di composti ferrici.

Giova inoltre ricordare che lo stesso Roussin ed altri autori successivamente hanno preparato il sale $[Fe^4(NO)^7S^3]K$, saturando dapprima una soluzione di solfato ferroso con biossido di azoto NO, ottenendo in tal modo quella nota soluzione bruno intensa, dalla quale scacciando opportunamente l'NO può di nuovo aversi il sale ferroso. Orbene, per aggiunta di solfidrato potassico a questa soluzione di NO nel solfato ferroso, riscaldando, si giunge all'eptasale potassico. Riesce ben difficile l'ammettere in tali condizioni il passaggio del ferro allo stato ferrico, passaggio che non potrebbe essere effettuato che dall'NO, se questo però non si trovasse di fronte al solfidrato potassico, di cui è ben nota la forte azione riduttrice tanto sul ferro ferrico che sugli ossidi dell'azoto; a proposito dei quali ultimi va rammentato che basta infatti scaldare una soluzione di solfidrato alcalino con una di nitrito alcalino per avvertire subito sviluppo d'ammoniaca.

Avremo del resto in seguito nuove e numerose occasioni per far notare come l'insieme dei fatti sperimentali ben si accordi ed unicamente con la forma ferrosa degli atomi di ferro contenuti nei nitrosolfuri.

Non rimanendo alcun dubbio sullo stato solfidrico in cui trovasi tutto lo solfo dei nitrosolfuri, restava ora a trovare, prima di procedere ad altre indagini, la forma sotto la quale si svolge l'azoto nelle varie demolizioni a cui si possono sottoporre i due tipi di nitrosolfuri, sia in ambiente acido che alcalino, senza intervento di agenti riducenti od ossidanti. Noi abbiamo per l'appunto eseguito tali demolizioni e ne riassumiamo i risultati ottenuti qui sotto, nella prima parte di questa Nota.

I. Demolizioni in ambiente acido.

Quantità note dei sali potassici della prima e della seconda serie, [1] venivano poste opportunamente a reagire a caldo con

[1] Il nitrosolfuro della seconda serie veniva portato estemporaneamente in soluzione nell'acqua alcalina per potassa. Di questa soluzione si determinava la concentrazione con dosaggi di ferro.

una miscela di soluzioni diluite di acido solforico e di solfato di argento, quest'ultimo allo scopo di facilitare la decomposizione e di fissare l'acido solfidrico che altrimenti si sarebbe liberato per opera dell'acido solforico. In tali condizioni, da entrambi i nitrosolfuri, si svolgono miscugli di NO e di N^2O, nelle proporzioni qui sotto indicate, riferite a 100 parti di sostanza.

I serie — $[Fe^4(NO)^7S^3]K, H^2O$

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $[Fe^4(NO)^7S^3]K, H^2O$
4N sotto forma di NO	19,51	19,79	20,44
3N » » » N^2O	11,65	11,69	11,22

II serie — $[Fe(NO)^2S]K$

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $[Fe(NO)^2S]K$
1N sotto forma di NO	15,50	15,61	16,03
1N » » » N^2O	12,03	12,12	11,74

Come vedesi dalle percentuali ora riportate, in ambiente acido' dei sette atomi di azoto contenuti nel sale $[Fe^4(NO)^7S^3]K$, quattro si svolgono allo stato di NO e tre allo stato di N^2O, mentre il sale $[Fe(NO)^2S]K$ svolge metà del suo azoto come NO e metà come N^2O.

II. — Demolizioni in ambiente alcalino.

È già noto, soprattutto per merito di Pawel [1], che i nitrosolfuri della prima serie $[Fe^4(NO)^7S^3]R'$, trattati a caldo con soluzione di un idrato alcalino, svolgono dalla loro molecola un atomo di azoto come N^2O e separano un atomo di ferro allo stato di ossido ferrico, dando luogo alla formazione dei nitrosolfuri della seconda serie, secondo l'equazione stabilita dallo stesso Pawel:

$$2[Fe^4(NO)^7S^3]K + 4KHO = 6[Fe(NO)^2S]K + Fe^2O^3 + N^2O + 2H^2O$$

Questa reazione, come vedesi, non rappresenta però che una demolizione parziale della molecola degli eptasali, mentre a noi interessava di effettuarne possibilmente una completa per verificare la forma sotto la quale si liberano, in ambiente alcalino, tutti sette gli atomi di azoto.

(1) Berichte, *15*, 2600 (1882).

Siamo riusciti in questo intento ponendo opportunamente a reagire a caldo entrambi i nitrosolfuri potassici con una sospensione di idrato di cadmio, alcalina per idrato potassico. In tali condizioni tanto l'uno che l'altro dei nitrosolfuri si demolisce completamente; lo zolfo rimane fissato allo stato di solfuro; l'azoto si svolge tutto come N^2O, mentre il ferro precipita totalmente allo stato ferrico.

Riportiamo qui sotto i risultati quantitativi ottenuti.

I serie — $[Fe^4(NO)^7S^3]K, H^2O$

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $[Fe^4(NO)^7S^3]K, H^2O$
7N sotto forma di N^2O	25,89	26,04	26,21

II serie — $[Fe(NO)^2S]K$

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $[Fe(NO)^2S]K$
2N sotto forma di N^2O	23,11	23,17	23,49

Le demolizioni che abbiamo riferito nell'ultima nostra Nota (loc. cit.) e quelle ora riportate, ci permettono di riassumere i risultati ottenuti nel quadro seguente, ove esponiamo lo stato nel quale rimangono disciolti o precipitati, ovvero si svolgono gasosi, i vari componenti della molecola dei ferronitrosolfuri.

Demolizioni del sale $[Fe^4(NO)^7S^3]K$.

in ambiente acido ($SO^4H^2 + SO^4Ag^2$)	in amb. alcalino (CdO, aq + KHO)
Fe^4 allo stato ferroso	Fe^4 allo stato ferrico
N^7 { 4 atomi come NO; 3 atomi come N^2O	N^7 sotto forma di N^2O
S^3 allo stato di SH^2 (1)	S^3 allo stato di solfuro.

Demolizioni del sale $[Fe(NO)^2S]K$.

in ambiente acido (id., id.)	in ambiente alcalino (id., id.)
Fe allo stato ferroso	Fe allo stato ferrico
N^2 { 1 atomo come NO; 1 atomo come N^2O	N^2 sotto forma di N^2O
S allo stato di SH^2	S allo stato di solfuro

(1) Ne rimane soltanto una parte minima ossidata allo stato di zolfo elementare.

Per quanto appaia facilmente come da tali complete demolizioni ben pochi criteri possano derivarsi per chiarire la costituzione dei ferronitrosolfuri, ognuno vede tuttavia l'opportunità di possedere i risultati qui indicati, che pur dovranno conciliarsi con quelli futuri, risultati dai quali fin d'ora è lecito del resto poter trarre qualche considerazione, sia pure molto generica.

Secondo il nostro modo di vedere, tali demolizioni, rappresentando un profondo disgregamento delle molecole dei nitrosolfuri, vanno interpretate come segue e cioè nel modo più semplice e senza trarre deduzioni azzardate.

Dalla demolizione dell'anione $[Fe^4(NO)^7S^3]'$ risultano:

in ambiente acido

$4Fe^{\cdot\cdot}$	$4NO$	$1 + {}^1/_2\, N^2O$	$3SH^2$

in ambiente alcalino

$4Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	—	$3 + {}^1/_2\, N^2O$	$3SR'^2$

Dalla demolizione dell'anione $[Fe(NO)^2S]'$ risultano:

in ambiente acido

$Fe^{\cdot\cdot}$	NO	${}^1/_2\, N^2O$	SH^2

in ambiente alcalino

$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	—	N^2O	SR'^2

Senza ricorrere ad ipotesi, la scomparsa dell'NO nelle demolizioni in ambiente alcalino, accompagnata dalla scomparsa del ferro ferroso e dalla apparizione del ferro ferrico, va interpretata, seguendo niente altro che la linea delle esperienze, nel senso che il ferro ferroso ha ridotto in ambiente alcalino l'NO ad N^2O, secondo l'equazione:

$$2FeO + 2NO = Fe^2O^3 + N^2O$$

Tale reazione prova che anche nel passaggio, che si effettua in ambiente alcalino dai nitrosolfuri della 1ª serie $[Fe^4(NO)^7S^3]R'$ a quelli della seconda $[Fe(NO)^2S]R'$, nel quale passaggio si ha separazione di un atomo di ferro come Fe^2O^3 e di un atomo di azoto come N^2O, si è verificato, limitatamente ad una parte della molecola, lo stesso processo di riduzione e d'ossidazione.

Vedasi adunque come interpretando i risultati sperimentali nel modo più semplice, senza alcuna supposizione teorica, i vari

stati di ossidazione in cui si svolge l'azoto nelle diverse demolizioni compiute, si conciliano perfettamente con la forma ferrosa degli atomi di ferro contenuti nei nitrosolfuri delle due serie (1).

(1) Recentemente L. Cambi (Rendic. Accad. Lincei, *16* (2) 542; *16* (2) 658; *17* (1) 202), occupandosi parimenti dei sali di Roussin, ha manifestato alcune idee sullo stato di ossidazione del ferro e dell'azoto in essi contenuti, ammettendo che gli atomi di ferro dei nitrosolfuri $[Fe^4(NO^7S^3]R'$ e $[Fe(NO)^2S]R'$ sieno tutti allo stato ferrico, ed attribuendo per conseguenza un valore alogenico a tutti i gruppi (NO). Il fatto per cui i due sali $[Fe^4(NO)^7S^3]K$ ed $[Fe(NO)^2S]K$ pur essendo, secondo l'opinione di questo A., di tipo ferrico, si sciolgono in acido cloridrico dando tutto il ferro allo stato ferroso, verrebbe da esso interpretato nel senso che sono stati i gruppi alogenici (NO)' a ridurre nell'ambiente acido gli atomi del ferro allo stato ferroso, secondo la equazione:

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + (NO)' = Fe^{\cdot\cdot} + NO$$

Il Cambi esclude che questi gruppi alogenici (NO)' sieno residui dell'acido iponitroso, come a prima vista sarebbe più logico ammettere, giacchè l'acido iponitroso non ha la proprietà di ridurre in ambiente acido i sali ferrici a ferrosi. D'altra parte lo stesso Cambi, facendo agire il nitrato di argento sul nitrosolfuro $[Fe^4(NO)^7S^3]K$ ha potuto isolare fra i prodotti insolubili che si separano in tale reazione una certa quantità di iponitrito di argento.

Per conciliare fra loro questi fatti, il Cambi ha ammesso nei nitrosolfuri l'esistenza di un nuovo tipo di aggruppamento (NO)', monovalente, finora sconosciuto, capace di partecipare, anche contemporaneamente, a due reazioni, generare cioè acido iponitroso da un lato, e dall'altro ridurre il ferro da ferrico a ferroso, trasformandosi in biossido d'azoto NO.

La potenza riduttrice di questo nuovo tipo di (NO)' alogenico dovrebbe essere invero straordinariamente elevata: basta infatti ricordare che di fronte agli atomi di ferro ferrici, secondo tale A. contenuti nei nitrosolfuri, verrebbero a trovarsi in ambiente acido questi gruppi (NO)' e l'acido solfidrico; orbene, quest'ultimo può sfuggire del tutto inossidato, malgrado la sua ben nota azione riduttrice, lasciando soltanto ai primi il compito della totale riduzione del ferro.

Ma, non basta: perchè si esplichi questa grande potenza riduttrice dei supposti gruppi (NO)' non sarebbe nemmeno necessario l'intervento del calore; è sufficiente infatti aggiungere a temperatura ordinaria una soluzione di nitrato d'argento ad una del sale $[Fe^4(NO)^7S^3]K$ perchè, nella demolizione che avviene, possa subito notarsi uno sviluppo di biossido d'azoto NO. Tale processo di ossidazione e di riduzione che si compirebbe così rapidamente ed in condizioni tanto facili, non può non apparire molto eccezionale.

Ma, per meglio comprendere la questione, non sarà male che per un momento torniamo a considerare lo stato in cui si svolge l'azoto dai nitrosolfuri, nelle nostre demolizioni su ricordate. Abbiamo già visto che in ambiente acido il nitrosolfuro $[Fe^4(NO)^7S^3]K$ svolge quattro azoti come NO e tre come N^2O, mentre il sale $[Fe(NO)^2S]K$ ne svolge uno come NO ed uno come N^2O. Ciò in verità ben si accorda con l'ipotesi emessa dal Cambi, giacchè risultano rispettivamente tante molecole sature di biossido di azoto NO, quanti sareb-

Eseguendo delle demolizioni dei nitrosolfuri delle due serie in ambiente acido, noi possiamo ottenere non più miscugli di NO e di N^2O, come normalmente si ottengono, ma tutto NO o tutto N^2O, purchè con opportuni agenti si influenzi la decomposizione della complessa molecola e si venga quindi ad alterare l'assestamento finale dei vari gruppi che si distaccano.

Lo stesso Roussin ([1]) si accorse che trattando gli eptasali con ossidanti (iodio e $CuSO_4$), tutto l'azoto contenuto in essi si svolgeva allo stato di NO. Più tardi Rosenberg ([2]) ha per l'appunto dosato l'azoto degli eptasali allo stato di NO, trattando quelli con solfato di rame. Recentemente Cambi (loc. cit.) ha confermato questa azione ossidante esercitata dal solfato di rame e per di più ha provato che anche il solfato ferrico si comporta ugualmente ([3]). Noi possiamo aggiungere che anche il sale $[Fe(NO)^2S]K$, come logicamente doveva aspettarsi, sotto l'influenza degli ossidanti sud-

---

bero gli atomi di ferro contenuti nelle molecole dei rispettivi nitrosolfuri, atomi di ferro che da ferrici verrebbero perciò ridotti a ferrosi, mentre il resto degli altri gruppi (NO)', che non avrebbe più a disposizione del ferro ferrico, sfuggirebbe inossidato allo stato di N^2O.

Le cose vanno però altrimenti nelle demolizioni in ambiente alcalino, nelle quali entrambi i nitrosolfuri $[Fe^4(NO)^7S^3]K$ ed $[Fe(NO)^2S]K$ svolgono tutto il loro azoto come N^2O e separano tutto il loro ferro allo stato ferrico. Come mai i gruppi (NO)', ai quali, in ambiente acido, sarebbe giocoforza attribuire una potenza riduttrice tanto elevata, superiore anche a quella dell'acido solfidrico, non riducono invece in ambiente alcalino il ferro che si separa totalmente allo stato ferrico?

Di fronte a tali risultati, per mantenere l'ipotesi messa innanzi dal Cambi bisognerebbe, senza che su ciò si abbia alcuna conoscenza, cominciare a sottilizzare sulle proprietà di questo nuovo tipo di (NO)', ammettendo che esso abbia grandissima potenza riduttrice solo in ambiente acido e nessuna in ambiente alcalino.

([1]) Annal. de chim. et de phys. [3] *52*, 285 (1858).

([2]) Berichte *3*, 312 (1870).

([3]) L. Cambi, a pag. 206 della sua ultima Nota (loc. cit.), rappresenta questa ossidazione nel modo seguente:

$$[Fe^4(NO)^7S^3]' + 3Fe^{\cdots} = 7Fe^{\cdot\cdot} + 7NO + 3(S)''$$

la quale equazione esprime per l'appunto che l'anione $[Fe^4(NO)^7S^3]'$ è capace col suo complesso di ridurre tre atomi di ferro, da ferrici allo stato ferroso. Ma il Cambi soggiunge che la produzione di sette molecole di NO è necessariamente collegata con la formazione di sette ioni ferrosi. Ciò però va interpretato nel senso che i tre atomi ferrosi, che sono stati ridotti dall'anione suddetto, si sono sommati ai quattro atomi ferrosi preesistenti nella molecola degli eptasali, formando in complesso sette ioni ferrosi.

detti, cede tutto l'azoto sotto forma di NO, ed in generale può dirsi che per azione anche di altri ossidanti, come ad esempio il persolfato potassico, l'azoto dei nitrosolfuri si svolge tutto come NO.

Se al contrario si sottopongono tanto gli epta che i tetrasali ad opportune azioni riducenti, come ad esempio con acido ipofosforoso a caldo, nel gas svoltosi non si nota più NO, ma solo N^2O.

A portare altra luce sulla costituzione dei ferronitrosolfuri ci è sembrato quindi opportuno di rivolgere l'attenzione all'importante e reciproco passaggio che così facilmente si verifica fra i nitrosolfuri delle due serie, tanto più che dai fatti che si osservano in tale scambievole passaggio, in unione con quelli stabiliti nelle nostre demolizioni su ricordate, noi crediamo di potere fin d'ora dedurre per questi sali delle probabili formole di costituzione.

E' noto che i nitrosolfuri della 1ª serie, per azione degli idrati alcalini in soluzione, a caldo, si trasformano in quelli della 2ª serie, e viceversa questi possono con grande facilità, sotto l'influenza ad es. dell'anidride carbonica, ritornare al tipo primitivo:

$$\underset{\text{1. serie}}{[Fe^4(NO)^7S^3]R'} \rightleftarrows \underset{\text{2. serie}}{[Fe(NO)^2S]R'} .$$

Questo passaggio che si presenta tanto più interessante, data la facilità con la quale può avvenire, era stato nelle sue linee generali osservato dallo stesso Roussin, lo scopritore dei ferronitrosolfuri, e quindi nuovamente ripreso in esame dagli autori che successivamente si sono occupati di questi sali. Conviene però giungere fino a Pawel (¹), che è stato il primo a stabilire la composizione esatta dei ferronitrosolfuri secondo le formole che oggidì adottiamo, per trovare ben descritto l'andamento delle reazioni e dei fatti che si osservano nel passaggio scambievole ora ricordato. Ed è in verità grande merito di Pawel l'avere formulato due equazioni che rappresentano esattamente la trasformazione mutua dei due tipi di nitrosolfuri. Dato questo punto che si presenta di massimo interesse per la costituzione di tali composti, e dato che Pawel (loc. cit.) riporta queste due equazioni con l'apparenza di

(¹) Berichte *15*, 2600 (1882).

una semplice interpretazione teorica (giacchè egli non accenna ad averle controllate sperimentalmente), è sembrato a noi necessario di verificare quantitativamente ed in tutti i loro lati l'andamento delle due reazioni suddette, e quindi implicitamente l'esattezza o meno delle equazioni stabilite dal Pawel.

Abbiamo a tal uopo eseguite, con la maggiore esattezza che ci era consentita, delle indagini quantitative, tenendo di mira non solo le quantità dei rispettivi nitrosolfuri dalle quali si partiva e quelle a cui si giungeva, ma determinando anche quantitativamente i prodotti secondari delle due reazioni. Come conclusioni di tali nostre indagini non possiamo che confermare pienamente l'esattezza delle equazioni seguenti stabilite dal Pawel.

Il passaggio dei nitrosolfuri della prima serie a quelli della seconda per opera degli idrati alcalini a caldo, avviene secondo il processo seguente (¹):

$$2[Fe^4(NO)^7S^3]K + 4KHO = 6[Fe(NO)^2S]K + Fe^2O^3 + N^2O + 2H^2O.$$

Il passaggio inverso dai nitrosolfuri della seconda serie a quelli

(¹) L'attribuire al sale della seconda serie la formola semplice potrebbe sembrare che stia contro la dimostrazione data da K. A. Hofmann (Zeitschr. f. Anorg., *9*, 295, 1895) che agli eteri organici corrispondenti spetta un peso molecolare doppio del più semplice supponibile. Noi facciamo osservare a questo riguardo che la grandezza molecolare degli eteri non deve e non può essere sempre confusa con quella dei sali e degli acidi corrispondenti. L'acido fluoridrico in soluzione acquosa ha peso molecolare semplice, e formola semplice hanno anche i fluoruri alchilici e alcalini; ma quando si neutralizzi l'acido fluoridrico con gli alcali o lo si metta a reagire con ossido di mercurio, esso si comporta come H^2Fl^2. Agli ipofosfati alcalini spetta in soluzione la molecola doppia $X'^4P^2O^6$, mentre l'etere dimetilico ha la formola $(CH^3)^2PO^3$ Gli iodati alcalini hanno peso molecolare semplice, mentre nelle soluzioni di acido iodico esistono rapporti piuttosto complicati tra HIO^3 e $H^2I^2O^6$.

Nè va dimenticato che durante la stampa di questo lavoro H. Giran (Annales de chim. et de phys. [8] *14*, 569, 1908), per mezzo della crioscopia in acido acetico, ha trovato che all'acido metafosforico corrisponde la formola $(PO^3H)^5$, all'acido piro $(P^2O^7H^4)^3$ ed all'acido orto $(PO^4H^3)^2$. Lo stesso Giran crede in base a ciò di poter concludere che l'acido ortofosforico sia esabasico e che il vero ortofosfato monosodico sia quindi rappresentato dal noto sale acido PO^4NaH^2, PO^4H^3; tutto ciò di fronte al peso molecolare semplice degli ortofosfati alchilici.

Le relazioni tra acidi, sali ed eteri non sono perciò le più semplici immaginabili, e nulla quindi impedisce di attribuire al nitrosolfuro di potassio della seconda serie la formola $[Fe(NO)^2S]K$, malgrado che all'etere etilico spetti l'altra $[Fe^2(NO)^4S^2](C^2H^5)^2$.

della prima, per opera della anidride carbonica in soluzione acquosa, avviene secondo l'equazione:

$$4[Fe(NO)^2S]K + CO^2 + H^2O = [Fe^4(NO)^7S^3]K + H^2S + KNO + CO^3K^2 .$$

Riassumendo tali reazioni si ha: quando si passa dalla prima alla seconda serie

$$[Fe^4(NO)^7S^3]K \xrightarrow{(KOH)} 3[Fe(NO)^2S]K$$

si separa un atomo di ferro allo stato ferrico e si svolge un atomo di azoto come N^2O; quando invece si passa dalla seconda alla prima serie

$$4[Fe(NO)^2S]K \xrightarrow{(CO^2)} [Fe^4(NO)^7S^3]K$$

si svolge un atomo di zolfo come acido solfidrico, si eliminano un atomo di azoto ed uno di potassio con formazione di iponitrito potassico, e due altri atomi di potassio si trasformano in carbonato.

Dall'andamento di tali reazioni reciproche, che avvengono così facilmente, risulta in modo ben chiaro come il nitrosolfuro della seconda serie $[Fe(NO)^2S]K$ debba formare parte integrante di quello della prima serie, ossia, più precisamente, considerando le proporzioni delle rispettive molecole di nitrosolfuro che intervengono nei due passaggi ora accennati, si deduce che tre anioni $[Fe(NO)^2S]'$ della seconda serie devono trovarsi nel nitrosolfuro della prima serie $[Fe^4(NO)^7S^3]K$. Tale fatto non può trovare migliore espressione se non ammettendo per l'appunto che tre anioni monovalenti $[Fe(NO)^2S]'$ stiano a funzionare da radicali alogenici nell'interno della molecola $[Fe^4(NO)^7S^3]K$, secondo la formola:

$$\left[Fe \begin{matrix} \left(Fe \begin{matrix} (NO)^2 \\ S \end{matrix}\right)'_3 \\ NO \end{matrix}\right]K$$

formola che interpreta molto bene, come ora vedremo, i mutui passaggi dall'una all'altra serie di nitrosolfuri.

Infatti, per azione della potassa, da una molecola del nitrosolfuro della prima serie se ne formano tre di quello della seconda serie, giacchè i tre anioni $\left(Fe \begin{matrix} (NO)^2 \\ S \end{matrix}\right)'$ si distaccano inalterati, venendo salificati dalla potassa:

$$\left[\mathrm{Fe}\begin{matrix}\left(\mathrm{Fe}\begin{matrix}\mathrm{(NO)^2}\\ \mathrm{S}\end{matrix}\right)^3\\ \mathrm{NO}\end{matrix}\right]\mathrm{K} \xrightarrow{\mathrm{(KHO)}} 3\left[\mathrm{Fe}\begin{matrix}\mathrm{(NO)^2}\\ \mathrm{S}\end{matrix}\right]\mathrm{K}$$

mentre si separa l'atomo di ferro isolato (come Fe^2O^3) e si svolge l'NO isolato (allo stato di N^2O).

Nel passaggio inverso si ha invece formazione di una molecola di nitrosolfuro della prima serie da parte di quattro molecole di quello della seconda:

$$4\left[\mathrm{Fe}\begin{matrix}\mathrm{(NO)^2}\\ \mathrm{S}\end{matrix}\right]\mathrm{K} \xrightarrow{\mathrm{(CO^2)}} \left[\mathrm{Fe}\begin{matrix}\left(\mathrm{Fe}\begin{matrix}\mathrm{(NO)^2}\\ \mathrm{S}\end{matrix}\right)^3\\ \mathrm{NO}\end{matrix}\right]\mathrm{K}$$

durante il quale passaggio, sempre in perfetto accordo con i risultati sperimentali, si ha che dei quattro anioni della seconda serie che prendono parte alla reazione, tre restano inalterati con la loro funzione alogenica, mentre il quarto anione $\left[\mathrm{Fe}\begin{matrix}\mathrm{(NO)^2}\\ \mathrm{S}\end{matrix}\right]'$, perdendo un gruppo NO ed un atomo di solfo va a costituire, col residuo della sua molecola, il nucleo dei nitrosolfuri della prima serie.

La formola suddetta, la quale deriva direttamente dalle importanti relazioni che corrono fra i nitrosolfuri delle due serie, deve ora essere discussa circa il grado di ossidazione da attribuirsi ai singoli elementi che la costituiscono. Per illuminarci su questa via è necessario tenere presenti i risultati ottenuti nelle varie demolizioni a cui abbiamo sottoposti i nitrosolfuri delle due serie, risultati da noi sopra riassunti, giacchè è logico che le interpretazioni che possono darsi devono essere in accordo con quelli.

Ponendo in disparte lo zolfo che è sicuramente di forma solfidrica, non rimangono a discutersi che il grado di ossidazione degli atomi di ferro e la funzione dei gruppi NO. Riflettendo che il primo deve trovarsi in intima dipendenza con quest'ultima, noi riteniamo più agevole e sicuro affrontare per ora la questione dal lato del grado di ossidazione degli atomi di ferro.

Per tutte le numerose ragioni che abbiamo esposto, specialmente nell'ultima nostra Nota (loc. cit.), noi non riteniamo ammissibile la presenza del ferro ferrico nei nitrosolfuri. Eliminando quindi questo grado di ossidazione, la questione rimane limitata al ferro ferroso, ad ammettere cioè che il ferro dei nitrosolfuri

sia allo stato bivalente, nel quale caso la funzione dei gruppi NO sarebbe in parte di molecole sature ed in parte di radicali alogenici. Si può tuttavia fare anche l'ipotesi che una parte del ferro si trovi in un grado minimo di ossidazione, finora non rivelato, vale a dire nella forma monovalente; secondo tale ipotesi, la quale, non deve apparire eccessivamente azzardata (¹), sarebbe allora concesso di attribuire a tutti i gruppi NO la funzione di molecole sature.

Secondo il nostro modo di vedere non rimane quindi che da scegliere fra questi due tipi di formole:

$$\text{I)}\quad \left[\mathrm{Fe}^{\cdot\cdot}\,\overset{\mathrm{NO}}{\underset{\mathrm{S}}{(\mathrm{NO})'}}\right]\mathrm{K} \qquad \left[\mathrm{Fe}^{\cdot\cdot}\underset{\mathrm{NO}}{\left(\mathrm{Fe}^{\cdot\cdot}\,\overset{\mathrm{NO}}{\underset{\mathrm{S}}{(\mathrm{NO})'}}\right)^{3}}\right]\mathrm{K}$$

$$\text{II)}\quad \left[\mathrm{Fe}^{\cdot}\,\underset{\mathrm{S}}{(\mathrm{NO}^{2})}\right]\mathrm{K} \qquad \left[\mathrm{Fe}^{\cdot\cdot}\underset{\mathrm{NO}}{\left(\mathrm{Fe}^{\cdot}\,\underset{\mathrm{S}}{(\mathrm{NO})^{2}}\right)^{3}}\right]\mathrm{K}$$

Come vedesi, secondo la formola I il nitrosolfuro della seconda serie $[\mathrm{Fe(NO)^2S}]\mathrm{K}$ contiene un NO alogenico ed uno con funzione di molecola satura; quello della prima serie contiene un NO isolato come molecola satura. Secondo la formola II in entrambi i nitrosolfuri tutti gli NO sono considerati come molecole sature ed il solo zolfo esplica la funzione alogenica.

Esaminiamo questi due tipi di formole per vedere se essi soddisfano a tutto l'insieme delle conoscenze che sino ad oggi si hanne sui ferronitrosolfuri.

Formola I.

Secondo tale formola si spiegano tutti i fatti fondamentali sinora osservati.

(¹) L'ammettere l'esistenza di composti del ferro monovalente non deve a parer nostro presentare alcuna difficoltà, spec e oggi che assistiamo alla rivelazione continua di nuove forme di combinazione esplicate dagli elementi. Sembra invero che al disotto della forma limite sia possibile, per molti di questi, il passaggio graduale attraverso a tutte le forme inferiori di combinazione; tutto sta nello imbattersi o nel ricercare le condizioni, certamente eccezionali e delicate, nelle quali possono a noi manifestarsi delle forme che comunemente ci sfuggono.

L'esistenza di composti del tipo $\mathrm{FeX'}$ non deve quindi a priori apparire affatto eccezionale, specialmente tenendo presente l'ambiente fortemente riducente nel quale prendono origine i nitrosolfuri.

1°. *Passaggio dalla prima alla seconda serie.* Si separa un atomo di ferro come Fe^2O^3 e si svolge un atomo di N come N^2O, perchè l'atomo Fe·· isolato riduce in ambiente alcalino l'NO isolato:

$$Fe^{\cdot\cdot} + NO = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + (NO)'$$

mentre i tre radicali $(Fe(NO)^2S)'$ danno tre molecole di nitrosolfuro della seconda serie $[Fe(NO)^2S]K$.

2°. *Passaggio dalla seconda alla prima serie.* Quattro molecole di nitrosolfuro della seconda serie vanno a costituirne una della prima serie. Da una molecola $[Fe(NO)^2S]K$ si elimina un (NO)', un atomo di zolfo, e l'atomo Fe·· che rimane va con la molecola satura di NO, a costituire il nucleo dei nitrosolfuri della prima serie.

3°. *Demolizioni in ambiente acido.* L'accordo con l'esperienza è completo. Il nitrosolfuro della seconda serie svolge un azoto come NO ed uno come N^2O; quello della prima serie quattro atomi di azoto come NO e tre come N^2O. Tutto il ferro rimane disciolto allo stato ferroso.

4°. *Demolizioni in ambiente alcalino* In ambiente alcalino il ferro ferroso riduce le molecole sature NO ad N^2O, passando tutto a ferrico. Per la seconda serie si ha:

$$Fe^{\cdot\cdot} + NO = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + (NO)'$$

per la prima serie:

$$4Fe^{\cdot\cdot} + 4NO = 4Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 4(NO)'$$

Nella seconda serie si svolgono infatti i due atomi di azoto come N^2O, nella prima serie tutti sette gli atomi di azoto come N^2O, mentre tutto il ferro in entrambi i casi rimane precipitato allo stato ferrico.

Formola II.

Pure con tale formola si spiegano tutti i fatti fondamentali finora osservati.

1°. *Passaggio dalla prima alla seconda serie.* Si separa un atomo di ferro allo stato di Fe^2O^3 e si svolge un atomo di azoto come N^2O, perchè l'atomo Fe·· isolato riduce in ambiente alcalino il gruppo NO isolato:

$$Fe^{\cdot\cdot} + NO = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + (NO)'$$

mentre si formano tre molecole di nitrosolfuro della seconda seri e

2⁰. *Passaggio dalla seconda alla prima serie.* Una molecola $\left[Fe^{\cdot}\,\begin{smallmatrix}(NO)^2\\S\end{smallmatrix}\right]K$ perde un atomo di zolfo, e subendo il processo:

$$Fe^{\cdot} + NO = Fe^{\cdot\cdot} + (NO)'$$

fornisce un atomo di ferro bivalente, eliminando l'(NO)' formatosi, e conservando una molecola satura di NO.

3⁰. *Demolizioni in ambiente acido.* In ambiente acido il ferro monovalente riduce l'NO saturo ad (NO)'. Difatti per il nitrosolfuro della seconda serie si ha:

$$Fe^{\cdot} + NO = Fe^{\cdot\cdot} + (NO)'$$

e quindi dalla sua demolizione risulta $Fe^{\cdot\cdot}$, un azoto come NO ed uno come N^2O. Per il nitrosolfuro della prima serie si ha:

$$3Fe^{\cdot} + 3NO = 3Fe^{\cdot\cdot} + 3\,(NO)'$$

e si hanno infatti $4Fe^{\cdot\cdot}$, quattro atomi di azoto come NO e tre come N^2O.

4⁰. *Demolizioni in ambiente alcalino.* In ambiente alcalino il ferro si ossida a ferrico a spese dei gruppi NO. Per il nitrosolfuro della seconda serie si ha:

$$Fe^{\cdot} + 2NO = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2(NO)'$$

e difatti risulta $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ e tutto l'azoto come N^2O. Per il nitrosolfuro della prima serie:

$$Fe^{\cdot\cdot} + NO = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + (NO)'$$
$$3Fe^{\cdot} + 6NO = 3Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 6(NO)'$$

risultano infatti $4Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ e tutti sette gli atomi di azoto si svolgono come N^2O.

Come si vede adunque la costituzione dei nitrosolfuri può essere rappresentata da due formole diverse

$$\text{I}\qquad \left[Fe^{\cdot\cdot}\begin{matrix}\left(\begin{matrix}NO\\ Fe^{\cdot\cdot}\,(NO)'\\ S\end{matrix}\right)^3\\ NO\end{matrix}\right]K \qquad\qquad \text{II}\qquad \left[Fe^{\cdot\cdot}\begin{matrix}\left(Fe^{\cdot}\,\begin{matrix}(NO)^2\\ S\end{matrix}\right)^3\\ NO\end{matrix}\right]K$$

ciascuna delle quali per conto suo dà pienamente spiegazione dei risultati che finora l'esperienza ci ha fornito. Entrambe le formole derivano da uno stesso schema di struttura che a noi è stato sug-

gerito direttamente dall'esperienza e differiscono fra loro soltanto per il grado di ossidazione degli atomi di ferro e di conseguenza per le funzioni di alcuni gruppi NO. Lo stato attuale delle nostre conoscenze su questi composti non ci permette ancora di decidere facilmente tra le due formole, nè, qualora si preferisse la I, di pronunciarsi sulla natura dei gruppi alogenici (NO)'. Alla risoluzione ultima del problema occorrerà certamente il sussidio di nuovi fatti sperimentali e noi indirizzeremo anche in questo senso le nostre indagini. Ma, lasciando per ora in disparte la questione del grado di ossidazione del ferro, a noi interessa sopratutto far rilevare che lo schema generale della struttura dei nitrosolfuri dovrà indubbiamente rimanere quale noi lo abbiamo fissato:

$$\left[Fe \begin{matrix} \left(Fe \begin{matrix} (NO)^2 \\ S \end{matrix} \right)^3 \\ NO \end{matrix} \right] R'$$

deducendolo dai rapporti che legano fra loro i sali della prima e della seconda serie.

Ognun vede come tale formula schematica soddisfi completamente alle norme che regolano la generalità dei sali complessi inorganici, portando un nuovo e caratteristico contributo alla teoria della coordinazione. D'altra parte il numero di coordinazione quattro, che vige per la grandissima generalità dei sali complessi con metallo centrale bivalente, reca in questo caso un'altra e preziosa conferma della bivalenza da noi sostenuta per l'atomo centrale del ferro nei nitrosolfuri della prima serie.

Roma, Istituto di Chimica generale della R. Università.

Azione di alcuni ossidanti sull'açido solfocianico.

Nota di C. BONGIOVANNI.

(Giunta l'11 maggio 1908).

In due precedenti note (¹) credo di aver dimostrato essere verosimilmente un sale $Fe(CNS)_3$ il prodotto della reazione tra composti ferrici e solfocianuri e non un sale iperossigenato come

(¹) Gazz. chim. ital. Vol. 37, p. I, p. 472; 38, II.

Tarugi suppone. Riferisco qui i risultati di alcune mie ricerche che confermerebbero secondo il mio parere l'interpretazione della reazione fra i corpi anzidetti.

Ho fatto reagire per alcuni giorni acido solfocianico al 3 % su idrato nikelico e cobaltico di fresco preparati, ho notato che questi si salificano con l'acido sopradetto passando a composti nikelosi e cobaltosi senza per nulla formare il peracido rosso. Io sarei d'avviso che essendo gli idrati nikelico e cobaltico assai più fortemente ossidanti dell'idrato ferrico, questi dovrebbero, se la interpretazione di Tarugi fosse giusta, nel passare a composti nikelosi e cobaltosi determinare la formazione dell'acido iperossigenato. Nè si può obbiettare che l'acido solfocianico venga distrutto dall'azione fortemente ossidante degli idrati suddetti poichè l'acido solfocianico rimasto in contatto per alcuni giorni con questi dà coi sali ferrici forte reazione. Neppure si deve supporre che il prodotto della reazione fra idrato cobaltico ed acido solfocianico sia costituita da acido iperossigenato di Tarugi poichè il prodotto della reazione dei due corpi surriferiti non ha alcuna azione ossidante. Esso infatti non sposta lo jodio, dal joduro potassico, trattato di poi con soda o potassa caustica, da questo precipita l'idrato cobaltoso azzurro; il liquido che rimane sopra il precipitato è perfettamente incoloro. Qui debbo osservare che se l'interpretazione di Tarugi fosse verosimile avrei dovuto ottenere un liquido rosso per la presenza in esso del sale sodico dell'acido iperossigenato il quale non avrebbe dovuto decolorarsi non avendo ossidato l'idrato cobaltoso. Siccome poi secondo Tarugi solo l'acido $H_3C_3N_3S_3O_3$ libero ed i sali $Me_{,,}HC_3N_3S_3O_3$ sono colorati, essendo invece incolori i sali $Me_{,,}C_3N_3S_3O_3$, sospettando che in tale soluzione fosse contenuto il sale sodico $Na_3C_3N_3S_3O_3$ incoloro, ho trattato questa con acido cloridrico, non avendo riscontrato colorazione, è da escludere a mio parere le possibilità della formazione del composto iperossigenato nelle condizioni in cui ho agito.

La facoltà che ha l'acido solfocianico di dare coi composti ferrici colorazione rossa è dipendente dalla formazione di solfocianato ferrico che avrebbe la molecola non dissociata rossa. Del resto altre basi danno salificandosi con l'acido solfocianico colorazione rossa molto simile a quella che ha origine dai sali ferrici e solfocianati. Di questo colore è infatti il solfocianato di mo-

libdeno. — Caratteristico è poi il modo con cui si forma. Se si aggiunge ad una soluzione acida di un molibdato del solfocianato potassico, non si nota alcun cambiamento nella colorazione. Essendo l'acido molibdico un ossidante, sarebbe da aspettarsi, se la interpretazione di Tarugi fosse verosimile che il solfocianato si colorasse in rosso; notasi invece tale colorazione aggiungendo al sistema dei due corpi un riducente ad es. cloruro stannoso. Indubbiamente è da escludere che la colorazione su riferita si debba attribuire alla formazione di un peracido poichè questo non può formarsi in un mezzo riducente.

L'ipotesi più semplice per spiegare tale colorazione è di ammettere che si formi del solfociatato di molibdeno.

Della costituzione di questo sale sto ora occupandomi.

Modena, Laborat. di Chimica Generale della R. Università.

Riduzione elettrolitica degli indoli [1].

Nota di O. CARRASCO.

(Giunta il 3 giugno 1908).

È noto che gli omologhi dell'indolo per azione di acido cloridrico e stagno, o polvere di zinco, si trasformano nei corrispondenti diidroindoli o *indoline:* sostanze basiche forti di comportamento simile alle aniline alchilate e, secondo le ricerche di Bamberger [2], concordanti anche con le basi tetraidrochinoliniche.

Se invece si impiegano mezzi di riduzione più energici — quale acido jodidrico e fosforo ad alta temperatura — gli indoli si trasformano in o-alchilaniline, oppure, più semplicemente, in o-toluidina quando si impieghi il mezzo di riduzione proposto da Sabatier e Sanderens [3].

Prescindendo dal considerare tutti quei derivati del diidroindolo, pei quali non può esistere l'indolo corrispondente, ottenuti

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio dello Stabilimento C. Erba, Dergano (Milano).

(2) Ber. chem. Ges., vol. 26, pag. 1285 e 1291.

(3) Carrasco e Padoa, Gazz. chim. ital., vol. 36, II, pag. 512; Rend. R. Acc. Lincei, vol. 15. I sem., pag. 699.

per riduzione delle *indolenine* o per azione dei ioduri alcoolici sugli indoli e la stessa sostanza madre di questi alcaloidi, l'*indolina* di Plancher e Ravenna, ottenuta ultimamente per via indiretta (1); può dirsi limitato il numero di queste basi ottenute, per diretta idrogenazione, dai numerosi indoli sino ad ora conosciuti.

La riduzione degli indoli, contrariamente a quanto è stato fatto per tutte quelle reazioni che trovarono applicazione generale in questo importante gruppo di sostanze, non venne finora sottoposta ad uno studio ordinato. I metodi proposti differiscono notevolmente gli uni dagli altri, tanto da poter dire che ne esiste uno per ciascun indolo, tuttavia nessun autore ha fatto rilevare l'influenza che i gruppi alchilici del nucleo pirrolico esercitano rispetto agli agenti riduttori.

Ho creduto perciò degno d'interesse riprendere lo studio della riduzione degli indoli, sottoponendoli tutti ad azioni riducenti di eguale intensità, il più possibilmente misurabili, tali che permettessero seguire l'andamento del fenomeno e di determinare con esattezza i rendimenti. Ho potuto realizzare nel modo migliore tutte queste condizioni servendomi opportunamente di azioni elettrolitiche. Mi sembrava che in questo caso lo studio acquistasse anche maggiore interesse, poichè non era stata ancora tentata la riduzione elettrolitica degli indoli, quantunque Dennstedt da tempo avesse insegnato a ridurre per questa via lo stesso pirrolo (2).

Le esperienze che qui riferisco riflettono però solo un numero limitato di sostanze indoliche, ma opportunamente scelte in modo da non lasciare alcun dubbio sull'esito finale del lavoro intrapreso, e che mi propongo di continuare.

Le sostanze finora da me ridotte furono: *tetraidrocarbazolo; αβ-dimetilindolo; α-metilindolo; N-metilindolo; indolo.*

Per le prime quattro sostanze l'elettrolisi ne determina la riduzione completa in un tempo più o meno lungo; per l'indolo invece, pure riducendosi in buona parte nella corrispondente indolina — realizzando così per la prima volta questo passaggio diretto — si manifestano reazioni secondarie di condensazione o

(1) Rend. R. Acc. Lincei, vol. 14, I sem., pag. 632,

(2) Chem. Zent. Bl., 1902, I, pag. 388, Brevetto Germanico, Kl. 12 Nr. 127086, 26 febbraio 1901.

anche di polimerizzazione, molto probabilmente, analoghe a quelle che si determinano nella riduzione della chinolina (1).

Lo studio però della riduzione dell'indolo, con riguardo speciale a questi prodotti secondari, si presenta piuttosto complicato e mi riservo di farne oggetto di un'altra mia comunicazione.

La riduzione degli indoli fu da me eseguita in ambiente acido, impiegando elettrodi di piombo, separati da diaframma poroso; in soluzione alcalina, com'era da prevedersi, non si ottengono nemmeno tracce di prodotti idrogenati.

PARTE SPERIMENTALE.

Riduzione del tetraidrocarbazolo. — Il tetraidrocarbazolo impiegato fu ottenuto secondo le indicazioni di Zanetti (2) riducendo il carbazolo con sodio ed alcool amilico bollente. Questo composto il quale, dopo la sintesi dal fenilidrazone del chetoesametilene e gli studi di Baeyer (3), Zanetti (4), Plancher (5), è da considerarsi come un vero e proprio indolo $\alpha.\beta$ sostituito, fu sottoposto per primo all'elettrolisi come quello fra i derivati indolici più resistenti alle azioni riducenti. Infatti il passaggio del tetraidrocarbazolo al suo diidroderivato, *o carbazolina*, non era stato realizzato che con mezzi assai energici quale l'acido jodidrico e fosforo ad alta temperatura.

La riduzione elettrolitica di questo composto fu eseguita seguendo le norme qui esposte e che furono le stesse in ogni singola esperienza:

Soluzione catodica:
- Acqua gr. 30
- Alcool al 95 % gr. 70
- Acido solforico d. 1,84 gr. 20
- Sostanza gr. 7

Soluzione anodica: Acido solforico al 20 %

(1) Ahrens, Ber. chem. Ges., vol. 29, II, pag. 1123; Chem. Zent. Bl., 1896, I, pag. 1126.

(2) Gazz. chim. ital, 1893, II, pag. 294.

(3) Ber. chem. Ges., vol. 22, pag. 2184; Liebig's Annalen, vol. 278, pagina 105.

(4) Gazz. chim. ital., 1893, II, pag. 294; ibid., 1894, II, pag. 111; Ber. chem. Ges., vol. 26, II, pag. 2006.

(5) Rend. R. Acc. Lincei, vol. 9°, I sem., pag. 218; ibid, vol. 13, I sem., pag. 632.

Elettrodi di piombo — Densità della corrente al catodo: $D^{100} = 7$ Ampères; *tensione* 7 a 8 Volta.

La soluzione catodica è contenuta in un vaso poroso della capacità di cm^3 150 circa.

Durante l'elettrolisi la temperatura è mantenuta costante a 60° C.

Nel caso del tetraidrocarbazolo al principio del passaggio della corrente il liquido catodico si colora in giallo-bruno, ma questa colorazione tosto scompare ed il liquido diventa chiaro e limpidissimo. Durante il corso della esperienza occorre però mantenere il più possibilmente costante la composizione della soluzione catodica, aggiungendo di tanto in tanto e secondo il bisogno alcool ed acido solforico.

Dopo sette ore la riduzione non è ancora completa, ma oltre l'80 % del prodotto è trasformato nella corrispondente indolina.

Per separare la sostanza basica formata si diluisce il prodotto della reazione con molta acqua con che si separano piccole porzioni di resine ed il tetraidrocarbazolo inalterato. Dal liquido limpido filtrato si precipita per aggiunta di alcali la base solida; rendimento circa gr. 5,5.

Il prodotto cristallizzato due volte dall'alcool al 90 % fonde a 98°-99° come la carbazolina di Graebe e Glaser (1). Ne fu analizzato il cloroplatinato.

Analisi: $(C_{12}H_{15}N)_2H_2PtCl_6$. { Calcolato % Pt, 25,78 ; Trovato % Pt, 25,57 }

Riduzione dell'α.β- dimetilindolo. — Questo indolo fu preparato condensando il fenilidrazone del metiletilchetone (2). La riduzione elettrolitica di questo derivato fu eseguita nelle identiche condizioni del precedente caso e seguendo le medesime norme.

Al principio della reazione, al catodo, il liquido si colora intensamente in rosso, ma questa colorazione scompare subito; in meno di sei ore la riduzione è completa e non si ha più, dalla soluzione, la reazione del fuscello d'abete ed acido cloridrico.

Il prodotto della reazione viene diluito con acqua e distillato

(1) Liebig's Annalen, vol. 163, pag. 352.
(2) Liebig's Annalen, vol. 236, pag. 128.

in corrente di vapore per separare l'alcool e piccole tracce di sostanze neutre volatili; quindi alcalinizzato e distillato nuovamente in corrente di vapor d'acqua lascia passare una base oleosa che viene estratta con etere e seccata su carbonato potassico.

Il residuo etereo distilla inalterato fra 228° e 231° come l'α.β-dimetildiidroindolo di Steche (¹); rendimento gr. 6 circa.

Non essendo noti derivati di questa indolina, per identificarla venne ossidata con solfato d'argento; secondo il metodo di Kann e Tafel (²), riottenendosi così l'α.β- dimetilindolo. Fu preparato anche l'ossalato di questa base:

Ossalato di α.β- dimetilindolina. — Si prepara versando una soluzione alcoolica di acido ossalico nella soluzione eterea della base stessa. L'aggiunta della soluzione d'acido ossalico viene continuata finchè non si noti più formazione di precipitato. L'ossalato si separa in principio oleoso, ma solidifica subito.

Cristallizzato dall'alcool assoluto si separa sotto forma di aghetti piccolissimi fondenti a 134°.

$$\text{Analisi}: (C_{10}H_{13}N)C_2H_2O_4 \begin{cases} \text{Calcolato } \%\ C_2H_2O_4, & 37,97 \\ \text{Trovato } \% \quad » & 38,08 \end{cases}$$

Riduzione dell'α-metilindolo. — Il metilchetolo fu preparato condensando il fenilidrazone dell'acetone (³).

La riduzione elettrolitica viene eseguita sempre nelle condizioni precedentemente fissate; anche in questo caso si manifesta al principio della reazione la colorazione rossa che poi scompare. Rimanendo, per sette ore sotto l'azione della corrente la riduzione non è ancora completa poichè dalla soluzione catodica si ha distintamente la reazione del fuscello di abete ed acido cloridrico; ma il prodotto della reazione diluito con molta acqua e raffreddato con ghiaccio intorbida appena; ciò indica che solo piccolissime quantità di metilchetolo sono rimaste inalterate.

Per separare la base formatasi si opera come nel caso precedente; bolle inalterata a 228°-229°, il rendimento è di circa 6 grammi. Ripetendo l'ossidazione di questo alcaloide col metodo di Kann e Tafel si riottiene l'α-metilindolo corrispondente.

Picrato di α-metilindolina. — Si tratta la base sospesa in acqua, agitando energicamente, con eccesso di acido picrico in soluzione

(³) Liebig's Annalen, vol. 242, pag. 371.
(⁴) Ber. chem. Ges., vol. 27, pag. 826.
(⁵) Liebig's Annalen, vol. 236, pag. 126.

acquosa; il picrato si forma subito e si separa solido. Raccolto alla pompa, lavato con poca acqua e cristallizzato una sola volta dall'alcool assoluto fonde già a 151° come il picrato dell'α-metilindolina di Jackson (1).

Nella preparazione dei picrati di basi forti preferisco seguire il sopra accennato metodo poichè è possibile ottenerli immediatamente puri.

Ossalato di α-metilindolina. — L'ossalato si ottiene operando come si è detto per l'α-β-dimetilindolina. Cristallizzato dall'alcool assoluto si separa sotto forma di minutissimi cristalli bianchi fondenti come è richiesto a 130°-131°.

Analisi $(C_9H_{11}N)C_2H_2O_4$	Calcolato %	$C_2H_2O_4$	40,35
	Trovato %	»	40,26

Riduzione dell'N-metilindolo. — L'N-metilindolo fu preparato per condensazione della dimetil-o-toluidina sul nichel ridotto, seguendo il metodo Carrasco-Padoa (2).

La riduzione di questo derivato indolico mentre si compie facilmente, secondo Wenzing (3), adoperando acido cloridrico e polvere di zinco, col metodo elettrolitico e nelle condizioni fissate resiste all'azione riduttrice più degli altri indoli. Sottoposto l'N-metilindolo per sette ore al passaggio della corrente, soltanto il 50 % circa venne ridotto nella corrispondente indolina.

La separazione della base si fa distillando in corrente di vapore il prodotto della reazione previamente diluito con acqua; si separano così dapprima l'alcool e l'indolo inalterato, poscia, alcalinizzando il residuo, distilla rapidamente l'N-metilindolina che si raccoglie come nei due precedenti casi.

Di questa base, per identificarla, oltre alla solita ossidazione con solfato di argento che ne determina la trasformazione in N-metilindolo, ne fu preparato il picrato.

Il picrato, ottenuto operando come pel picrato dell'α-metilindolina, fonde precisamente a 164°-165°, come hanno trovato Plancher e Ravenna (4) e non a 155° come dice Wenzing (5).

(1) Ber. chem. Ges. vol. 14, pag. 383.
(2) Rend. R. Acc. Lincei. Vol 15, II sem., pag. 729.
(3) Liebig's Annalen, vol. 239, pag. 246.
(4) Rend. R. Acc. Lincei, vol. 14, I sem., pag. 632.
(5) Liebig's Annalen, vol. 239, pag. 246.

$$\text{Analisi } C_9H_{11}N - C_6H_2(NO_2)_3 . OH \left\{ \begin{array}{ll} N\ \%\ \text{calcolato}: & 15,50 \\ N\ \%\ \text{trovato}: & 15,60 \end{array} \right.$$

Riduzione dell'indolo. — L'indolo fu ottenuto col metodo di Ciamician e Zatti (1) e cioè distillando con calce sodata l'acido α-indol-carbonico.

La riduzione elettrolitica fu condotta sempre nelle identiche condizioni dei precedenti casi.

Al principio del passaggio della corrente la soluzione catodica si colora in giallo scuro, ma non stenta a ritornare chiara. Dopo circa due ore, da un campione prelevato da questo liquido fu notata la formazione di sostanze basiche; dopo cinque ore circa, invece, un nuovo campione della stessa soluzione raffreddato a 10° intorbidava fortemente; fu sospettata allora subito la formazione di resine o composti secondari, poichè la soluzione catodica primitiva rimaneva perfettamente limpida anche a temperature inferiori

Fu sospesa allora la riduzione, malgrado fossero presenti ancora piccole quantità di indolo inalterato. Il prodotto della reazione, diluito con molta acqua, precipita delle sostanze gialle di aspetto resinoso; separate queste, mediante filtrazione, il liquido chiaro filtrato si distilla in corrente di vapore. Passano dapprima l'alcool e l'indolo inalterato, quindi alcalinizzando passa rapidamente una base oleosa, più densa dell'acqua e di odore simile all'α-metilindolina. Come residuo della distillazione, nel pallone di vetro rimane uua sostanza basica solida di odore aromatico simile alle indolenine.

Separata nel solito modo la base passata in corrente di vapore, circa gr. 2, è stata identificata preparandone il picrato e l'ossalato e col solito metodo dell'ossidazione col solfato d'argento.

Picrato di indolina. — È stato preparato come nei due precedenti casi. Cristallizzato dall'alcool si separa sotto forma di aghetti leggerissimi, setacei, che occupano tutto il volume del solvente. Fondono a 174° come il picrato dell'indolina di Plancher e Ravenna.

Ossalato di indolina. — È stato preparato mescolando la soluzione eterea della base con una soluzione alcolica di acido ossalico. Si precipita una massa bianca, polverulenta che cristallizzata dall'alcool assoluto si separa in minuti cristalli ben distinti. Fonde a 128° come hanno trovato i citati Autori.

$$\text{Analisi}: C_8H_9N - C_2H_2O_4 \left\{ \begin{array}{lll} \text{Calcolato}\ \% & C_2H_2O_4 & 43,06 \\ \text{Trovato}\ \% & \text{»} & 43,22 \end{array} \right.$$

(1) Gazz. chim. ital., vol. 20, pag. 84; Ber. chem. Ges., vol. 22, pag. 1976.

Si noti infine che per ossidazione, con solfato di argento. da questa base si ottiene indolo, ma con rendimenti molto più piccoli in confronto delle altre indoline sostituite.

Molti fatti, come ho accennato in principio di questa nota, tendono a farmi credere che l'altra sostanza basica solida, rimasta come residuo della distillazione in corrente di vapore per separare l'indolina, sia un polimero simile a quelli che si formano nella riduzione elettrolitica della chinolina, in conformità dei quali, detta base solida dovrebbe essere un polimero della formula tautomera dell'indolo cioè dell'ipotetica indolenina.

indolo — indolenina (?)

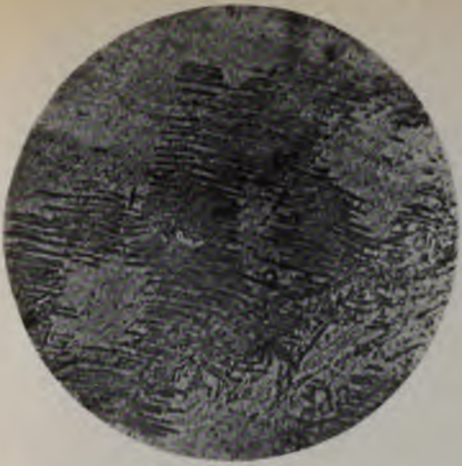
Per rimanere nei limiti che ho fissato in questo lavoro, non rileverò che il fatto della realizzazione del passaggio diretto dell'indolo alla indolina, riservandomi, come ho già detto in principio, di comunicare lo studio completo del comportamento elettrolitico dell'indolo con altra mia nota.

Dai fatti sin qui esposti non è possibile ancora trarre una conclusione, essendo necessario estendere le esperienze sopra altri derivati indolici; si può però rilevare intanto che l'azione elettrolitica riduttrice, nei suoi effetti, è in relazione al numero ed alla posizione dei gruppi alchilici nel nucleo pirrolico. Così l'α.β-dimetilindolo si riduce più facilmente dell'α-metilindolo e questo molto più facilmente dell'N-metilindolo, riconfermando, anche in questo caso, la grande stabilità degli N-indoli derivati rispetto ai C-derivati. Anzi se si considera il comportamento degli indoli, in queste esperienze, relativamente alla loro stabilità, si vede che l'azione elettrolitica riducente è tanto più rapida, quanto meno stabile è l'indolo che si esperimenta. È noto infatti che il metilchetolo è meno stabile del tetraidrocarbazolo e più stabile dell'α-β-dimetilindolo e che l'Nmetilindolo è il più stabile di tutti.

L'indolo, infine, del quale è nota la grande alterabilità, resiste meno di tutti all'azione elettrolitica e fornisce con facilità ed in quantità notevoli prodotti basici, solo le reazioni secondarie a cui dà luogo, dovute senza dubbio al nucleo pirrolico libero, lo fanno scostare alquanto dai suoi derivati.

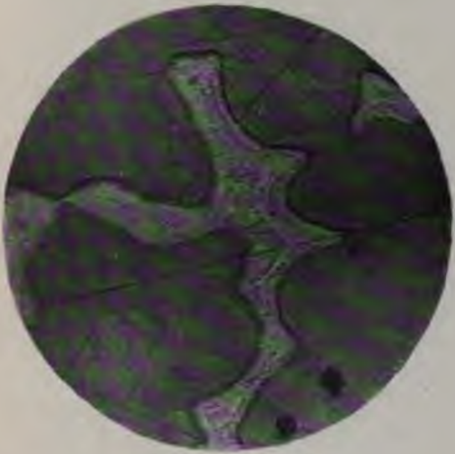
Direttore responsabile
Prof. **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Italia, via Ripetta, 39

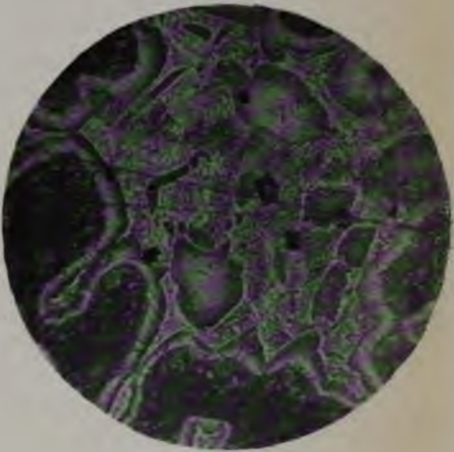


N. *1.* — Sn 2,2 %

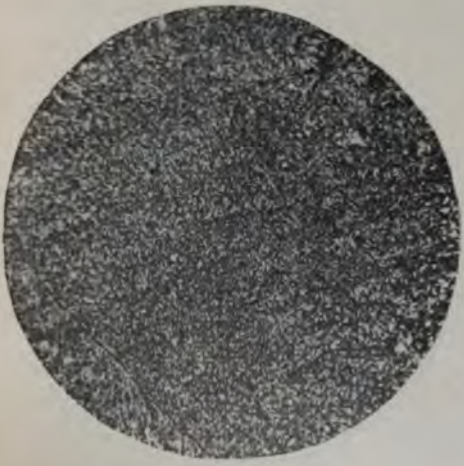
N. 2. — Sn 4,5 %



N. *3.* — Sn 8,8 %



N. *4.* — Sn 16,2 %



N. *5.* — Sn 25,9 %

N. *6.* — Sn 27 %

N. 7. — Sn 28,5 %

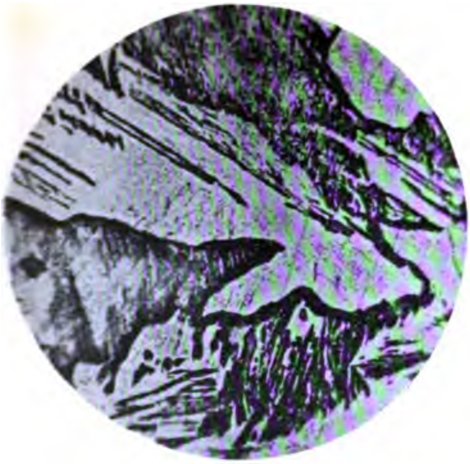
N. 8. — Sn 30,2 %

N. 9. — Sn 32,2 %

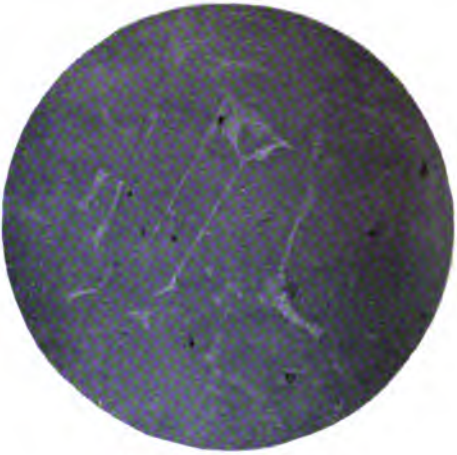
N. 10. — Sn 32,2 %

N. 11. — Sn 35,7 %

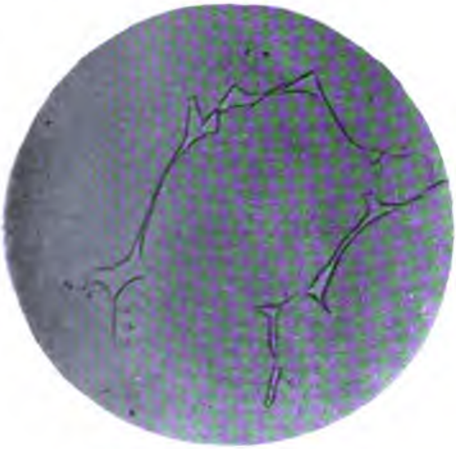
N. 12. — Sn 35,7 %



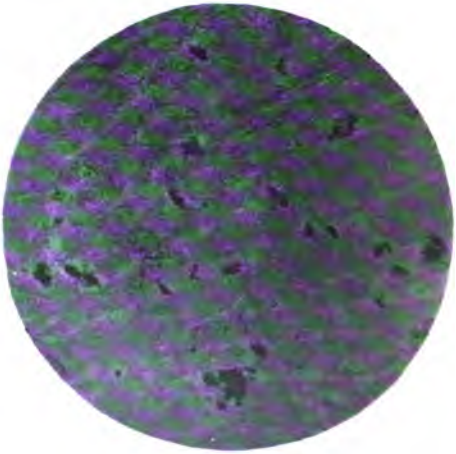
N. *13.* — Sn 35,7 %



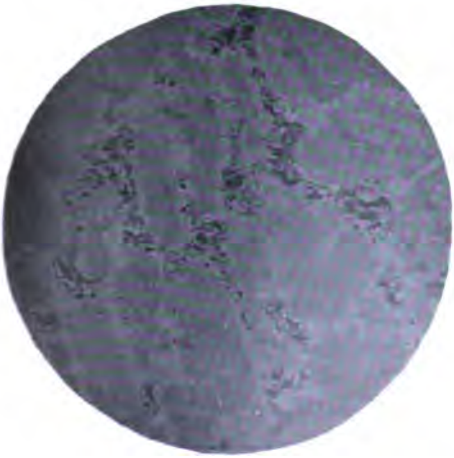
N. *14.* — Sn 38,6 %



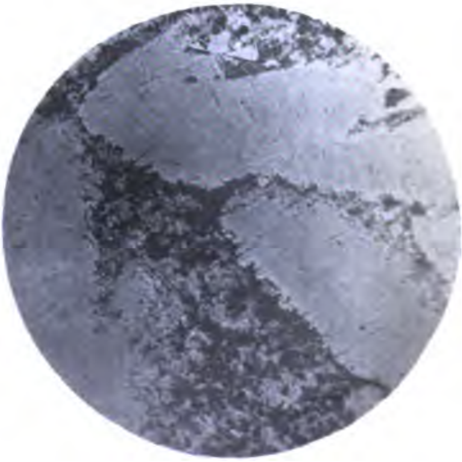
N. *15.* — Sn 38,6 %



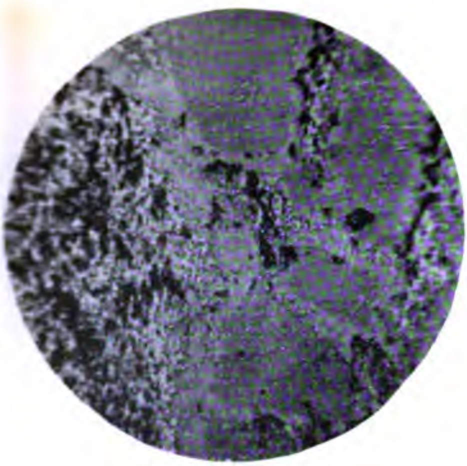
N. *16.* — Sn 40,5 %



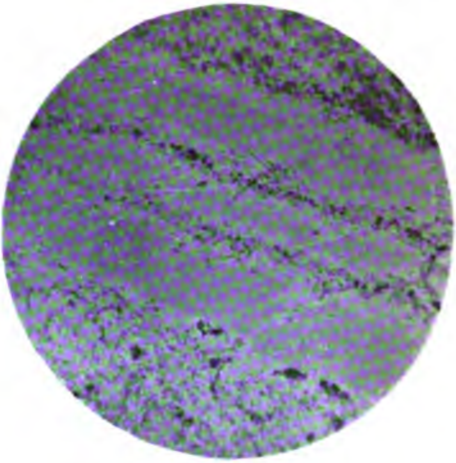
N. *17.* — Sn 44,5 %



N. *18.* Sn 61 %

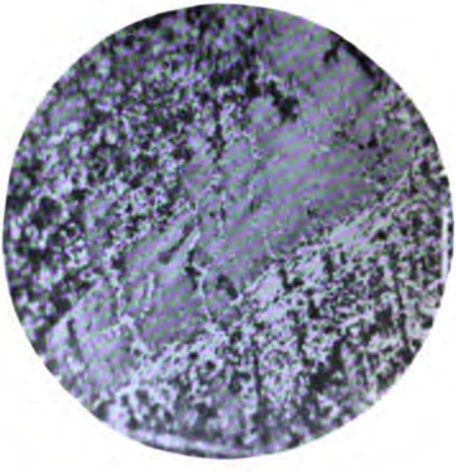


N. *19.* — Sn 70 %

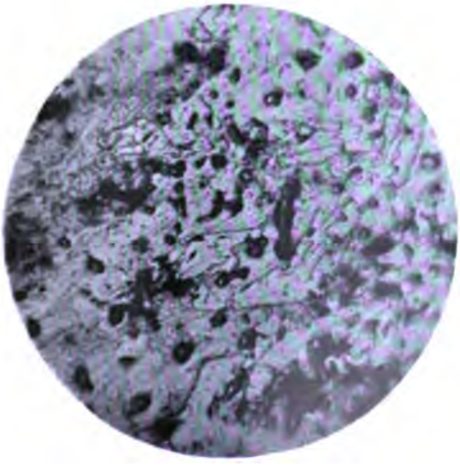


N. *20.* — Sn 78 %

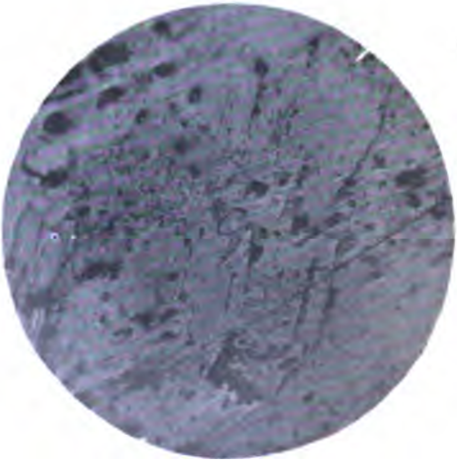
N. *21.* — Sn 87 %



N. *22.* — Sn 94 %

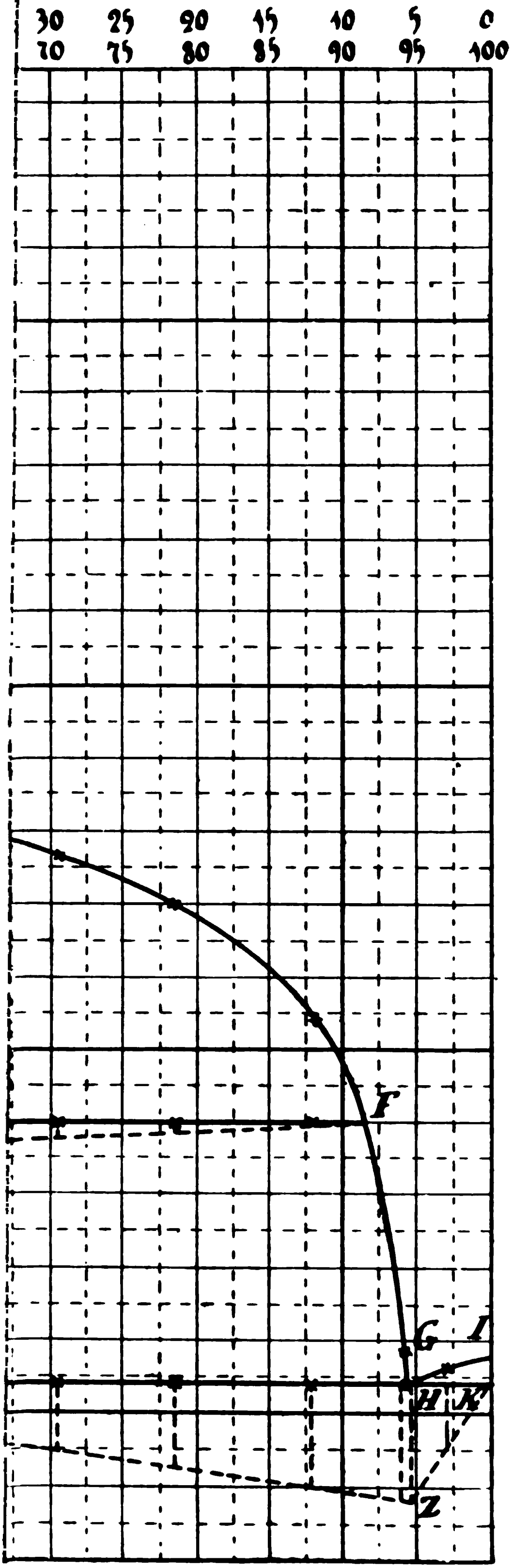


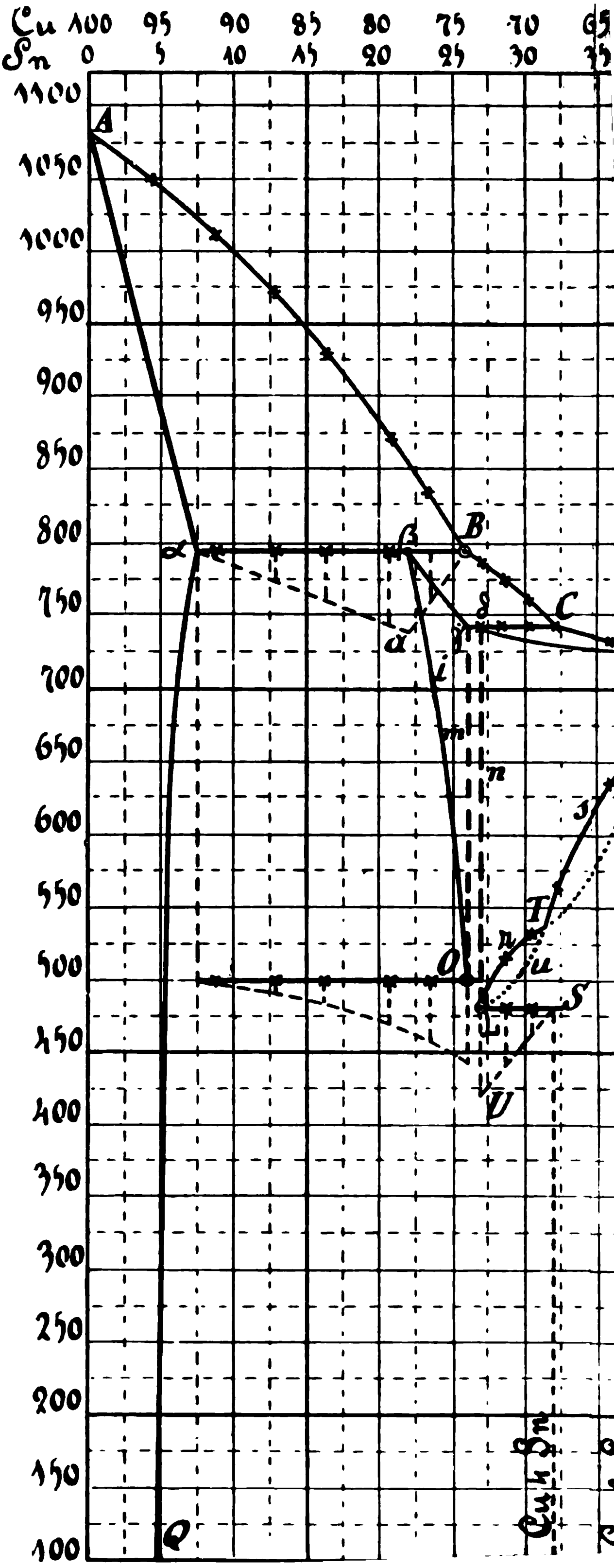
N. *23.* — Sn 97,4 %



N. *24.* — Sn 97,4 %

Tav. V.




Cu 100 95 90 85 80 75 70
Sn 0 5 10 15 20 25 30
1100
1050
1000
950
900
850
800
750
700
650
600
550
500
450
400
350
300
250
200
150
100
A
B
C
α
β
δ
O
T
S
U
Q
i
m
n
Cu₄Sn

Ricerche sulla fabbricazione dell'acciaio cementato. II. (Cementazione di acciai a basso tenore di carbonio, coi gas alla pressione atmosferica e a pressione ridotta).

Nota di F. GIOLITTI e F. CARNEVALI.

Da circa tre anni uno di noi ha intrapreso una serie di ricerche sulla fabbricazione dell'acciaio cementato. Di tali ricerche (condotte contemporaneamente da un lato su larga scala in officina: dall'altro lato su più piccola scala — ma con mezzi di misura più precisi — in laboratorio) fu già pubblicato in breve il piano generale (1): e così pure furono già pubblicate alcune delle ricerche su grande scala (2). Con la nota presente iniziamo la pubblicazione delle ricerche eseguite in laboratorio e precisamente di una parte delle esperienze destinate a determinare l'andamento del fenomeno della cementazione a varie temperature, ben determinate, quando si adoperino, come materiali cementanti, vari gas, a diverse pressioni.

Cominciamo col comunicare i risultati delle esperienze eseguite cementando un acciaio a bassissimo tenore di carbonio, successivamente a 800°, a 900°, a 1000° e a 1100°, e adoperando come « cemento » nelle varie serie di esperienze, l'ossido di carbonio, il metano, l'etilene ed una miscela di questi gas con alcuni altri (gas illuminante). Per ciascuna delle temperature suddette, sperimentammo con ciascuno dei quattro gas, sia alla pressione atmosferica, sia a pressioni più basse.

Sulle esperienze eseguite adoperando altri gas o vapori, ed altri tipi di acciaj (acciaj a tenore di carbonio più elevato; acciaj speciali..., ecc.), ed operando ad altre temperature e ad altre pressioni (e sopra tutto a pressioni molto più elevate della pressione atmosferica), riferiremo fra breve, non appena avremo completato il materiale sperimentale di una seconda serie di ricerche materiale che abbiamo già per la massima parte raccolto.

Premettiamo qualche breve indicazione sulle disposizioni sperimentali adottate e sui materiali impiegati in questa prima serie

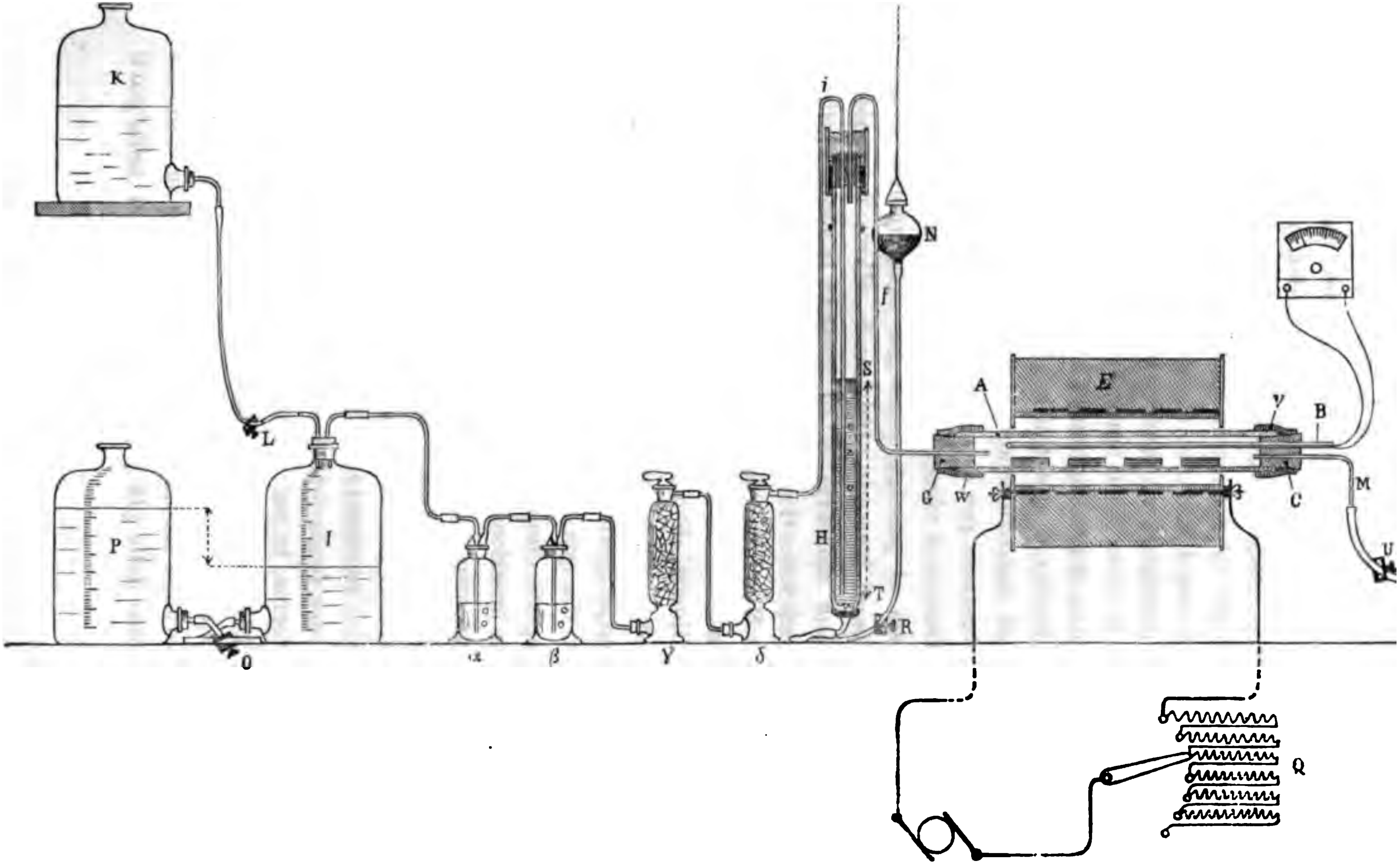
(1) Rend. Soc. chim. di Roma, anno VI, 1908, pag. 139-142.
(2) Gazz. chim. ital., settembre 1908.

di ricerche. Degli apparecchi e dei materiali impiegati per le altre ricerche parleremo in seguito, a mano a mano che pubblicheremo i risultati.

Il materiale sottoposto alla cementazione era un acciaio dolce della seguente composizione:

Carbonio	0,06 %
Manganese	0,17 »
Silicio	0,01 »
Zolfo	0,04 »
Fosforo	0,05 »

Esso era stato fucinato e tagliato in verghette di 9-10 mm. di diametro per circa 50 mm. di lunghezza. Quattro di queste verghette (*a*, *b*, *c*, *d*) (Fig. 1) erano introdotte nel tubo di porcellana, internamente verniciato (A) del diametro di 36 mm., accanto al tubo di porcellana verniciata (B), più sottile e chiuso ad una estremità: in questo secondo tubo — che usciva con la sua estremità aperta dal tubo più grande A, passando a perfetta tenuta di gas attraverso al tappo di gomma elastica C — si introduceva la saldatura di una coppia termoelettrica platino-platino rodiato, i cui capi erano congiunti con un galvanometro Siemens (D) abbastanza sensibile per permettere di leggere la temperatura dei vari punti del tubo B, nei quali si portava successivamente la saldatura del termoelemento, con un errore certamente inferiore ai 2° C. — Il tubo di porcellana A era collocato nell'interno di un forno elettrico Haereus (E), a nastro di platino, il quale — con una corrente di circa 30 amp. per 80 volts — permetteva di scaldarlo per un tratto di 30 centimetri ad una temperatura massima di 1400°. — Mediante un reostato (Q) era facile regolare la corrente in modo che la temperatura del tubo si mantenesse costante, per un tempo praticamente indefinito, entro un intervallo minore di 10°, e ciò per qualsiasi temperatura compresa fra 600° e 1400°. — Allorchè si sperimentava alla pressione ordinaria, il gas destinato ad agire come « cemento » era contenuto in un bottiglione di vetro (I), dal quale veniva fatto uscire per spostamento mediante l'acqua (satura del gas stesso) contenuta in una grande boccia di Mariotte (K): l'efflusso dell'acqua e quindi la velocità della corrente gassosa — poteva facilmente regolarsi con una



K
P
I
L
O
α
β
γ
δ
i
N
f
H
S
T
R
A
E
B
C
G
W
M
U
O
Q

pinza a vite (L). — Il gas, dopo essersi purificato e disseccato col passare attraverso ad una serie di bottiglie di lavaggio e di torrette a gas (α, β, γ, ...) contenenti sostanze scelte opportunamente — come or ora diremo — a seconda del gas adoperato, giungeva al fondo del tubo H (la cui funzione tra breve spiegheremo, per le cementazioni a pressione ridotta) e da questo, per il tubo di vetro sottile *f*, giungeva nel tubo di porcellana A. I gas che escivano dal tubo A erano condotti fuori dalla camera mediante il tubo di vetro M.

Allorchè si sperimentava, invece, con i gas a pressione ridotta, si chiudeva la pinza L, e, aprendo la pinza O, si poneva in comunicazione l'acqua del bottiglione I con quella contenuta nel bottiglione P: il livello di quest'ultima era mantenuto, durante tutta l'esperienza, di tanto superiore a quello dell'acqua del bottiglione I quanto bastasse per esercitare sul gas del bottiglione I una pressione sufficiente a vincere quasi esattamente la resistenza complessiva opposta al passaggio del gas dalle colonne liquide delle varie bottiglie di lavaggio. Innalzando allora convenientemente il recipiente a mercurio N, ed aprendo la pinza a vite R, si faceva entrare nel tubo H una quantità tale di mercurio, che il livello superiore S del liquido distasse verticalmente dal capo inferiore T del ramo discendente del tubo *i*, di tanto quanto corrispondeva (in millimetri di mercurio) alla differenza fra la pressione atmosferica e la pressione che si voleva dare al gas nel tubo A. Infatti, congiungendo il tubo M con una ordinaria pompa, aspirante a caduta d'acqua, la pressione del gas nel tubo A decresceva gradualmente, fino a che, avendo raggiunto un valore pari a quello della pressione esterna diminuita della pressione di una colonna di mercurio di altezza ST, il gas cominciava a gorgogliare dall'estremità inferiore T del tubo di vetro *i*: da questo punto la pressione del gas nel tubo A si manteneva necessariamente costante; e — regolando opportunamento l'apertura della pinza a vite U — era facile mantenere per molto tempo una corrente gassosa uniforme, la cui velocità poteva valutarsi dal numero delle bolle gassose che passavano in un minnto attraverso ad una delle bottiglie di lavaggio α, β, ...

In queste esperienze incontrammo da prima qualche difficoltà ad impedire l'accesso delle più piccole quantità d'aria nelle parti

dell'apparecchio, nelle quali il gas è a pressione ridotta; e, precisamente, nella camera superiore del tubo H e nel tubo A. Pel tubo H, il cui tappo non occorreva mai rimuovere, ricorremmo ad una chiusura a paraffina, quale è rappresentata nella figura. Per il tubo A non fu possibile ottenere buone chiusure impiegando dei semplici tappi di gomma, qualunque fosse la cura con la quale li sceglievamo: e ciò a causa della insufficiente regolarità delle estremità dei tubi di porcellana. Ottenemmo invece una perfetta chiusura, facilmente smontabile, coprendo i tappi di gomma e un tratto (di 2-3 cm.) del tubo di porcellana, con due manicotti (V e W) — anch'essi di gomma elastica — nei quali tanto il tubo che i tappi entravano a forza: ogni diminuzione di pressione prodotta sotto i manicotti dall'imperfetta tenuta dei tappi, aumentava fortemente l'aderenza dei manicotti stessi, rendendo perfetta la chiusura.

I gas adoperati come « cemento » in questa prima serie di esperienze, furono — come già dicemmo — l'ossido di carbonio, il metano, l'etilene e il gas illuminante di Roma.

Preparammo l'ossido di carbonio col metodo proposto dal Boutlerow (1) consistente nel riscaldare il ferrocianuro potassico con circa otto volte il suo peso di acido solforico concentrato e liberammo il gas ottenuto, dalle piccole quantità di anidride solforosa, anidride carbonica ed acido cianidrico, che quasi sempre l'accompagnano, col farlo gorgogliare più volte attraverso ad una soluzione acquosa di potassa caustica. Per preparare l'etilene, riscaldammo a 160° una miscela di una parte d'alcool etilico con sei parti di acido solforico e vi facemmo cadere a goccia a goccia da un imbuto a rubinetto una miscela di una parte di alcool con due di acido solforico. Purificammo il gas col farlo passare ripetutamente attraverso soluzioni di potassa caustica. Il metano fu ottenuto riscaldando in storte di ferro una miscela intima di una parte di acetato sodico fuso, secco, e due parti di calce sodata: purificammo il gas facendolo gorgogliare più volte attraverso ad una soluzione di potassa caustica.

In ogni caso ci accertammo mediante l'analisi della purezza dei gas adoperati; e ciò perchè la presenza di qualsiasi impurità,

(1) Bull. Soc. chim., 1863, p. 582.

in quantità un po' rilevante, avrebbe reso fallaci i risultati delle nostre esperienze, il cui scopo principale è quello di determinare con la massima precisione l'andamento del fenomeno della cementazione col variare — in modo perfettamente definito — della natura chimica della sostanza carburante, della temperatura e della pressione. È naturale che in cosiffatte esperienze abbiamo lasciato completamente da parte i criteri fondamentali del problema industriale, non mirando che a scindere questo nei suoi elementi più semplici, da un'esatta conoscenza dei quali sarà poi più facile e più sicuro risalire all'indagine diretta del processo qual'è applicato nella tecnica.

Abbiamo però voluto eseguire — come termine di confronto — delle esperienze nelle identiche condizioni di temperatura e di pressione alle quali erano condotte quelle coi tre gas suddetti, adoperando una miscela gassosa nella quale entrassero, in proporzioni determinate, gli stessi tre gas: una tal miscela è appunto il gas illuminante di Roma, nel quale, al gas proveniente dalla distillazione del carbone fossile, è mescolata una forte quantità del così detto « gas d'acqua ». La composizione di questo gas varia un po' da un giorno all'altro, ma non si allontana molto dalla seguente, risultante da una delle varie analisi che eseguimmo nel corso delle nostre esperienze:

Anidride carbonica	1,60 °/₀	in volume
Idrocarburi della serie etilenica ($C_n H_{2n}$)	3,40 °/₀	»
Ossigeno	0,20 °/₀	»
Ossido di carbonio	10,80 °/₀	»
Idrogeno	51,95 °/₀	»
Metano	31,58 °/₀	»
Azoto (per differenza)	0,47 °/₀	»

L'importanza delle esperienze eseguite con questa miscela gassosa, apparirà ancor meglio dalle esperienze a pressioni elevate, i cui risultati pubblicheremo più tardi.

Per ciò che riguarda l'esame dei pezzi d'acciaio cementati, ricorremmo essenzialmente a due metodi distinti: l'esame microscopico e l'analisi chimica. Il primo metodo è il solo applicabile allorchè lo strato cementato è molto sottile: ciò che accade, ad esempio, in tutte le nostre esperienze di questa prima serie eseguite a 800°. In molte di

queste, infatti, la cementazione non si produsse affatto: ciò che soltanto un esame microscopico accurato può dimostrare con assoluta certezza. In altre esperienze, poi, lo strato carburato non raggiungeva se non uno spessore di uno o due decimi di millimetro, talchè in questi casi l'analisi chimica (la quale non può in pratica eseguirsi che sul materiale di strati spessi per lo meno un mezzo millimetro) non avrebbe condotto ad alcun risultato sulla natura dello strato carburato e sulla *distribuzione* del carbonio in esso: dati che risultano invece in modo chiarissimo dall'esame microscopico. Ogni qual volta lo spessore dello strato carburato lo permetteva, ed ogni qualvolta lo ritenemmo interessante, facemmo anche l'analisi chimica dei successivi strati del metallo, dello spessore di mezzo millimetro, ricavati al tornio dalla zona mediana dei cilindretti cementati. A questo proposito facciamo notare come abbiamo bene presenti le aspre critiche mosse dal Ledebur (1) al Guillet, per aver quest'ultimo impiegato, in alcune sue ricerche sulla cementazione (2), l'esame microscopico in luogo dell'analisi chimica. Ora — lasciando da parte il fatto che il Guillet dimostrò (3) che la critica del Ledebur era infondata nel caso suo, poichè egli aveva anche analizzato i suoi campioni cementati — non vediamo in verità per quale ragione i risultati dell'esame microscopico debbano ritenersi come meno attendibili di quelli forniti dall'analisi chimica. Infatti, anche dal semplice esame microscopico delle sezioni delle zone cementate, attaccate con la soluzione al 4 % di acido nitrico nell'alcool amilico — senza ricorrere a misure planimetriche — si può giudicare assai bene (come risulta dalle micrografie qui unite, delle quali parleremo fra breve) delle variazioni nel tenore di carbonio alle varie profondità delle zone stesse: e, sopra tutto, si possono scorgere, assai meglio che non in base all'analisi chimica, le eventuali discontinuità di tali variazioni. Qualora poi si rendano più complete le osservazioni microscopiche mediante alcune misure planimetriche (di esecuzione rapida e facilissima), atte a stabilire con una certa precisione i rapporti fra le aree occupate dalle sezioni dei varî costituenti (in generale, dalla ferrite e dalla perlite, o dalla perlite e dalla cementite), si ottengono risultati assai

(1) Stahl und Eisen, 1906, p. 72

(2) Mémoires de la Soc. des Ingenieurs Civils, 1904, Febbraio

(3) Revue de Metallurgie, 1906, Mém., p. 227

più precisi ed evidenti che non coll'analisi chimica, e ciò sopra tutto quando si tratti di zone cementate molto sottili (p. es. di spessore di poco superiore al millimetro), per le quali l'analisi chimica non dà, in pratica (per le ragioni alle quali abbiamo già accennato) alcuna utile indicazione.

Eseguimmo sempre la determinazione del carbonio bruciandolo con acido cromico ed acido solforico, secondo il metodo di Särnström modificato da Corleis, e pesando l'anidride carbonica svoltasi.

Per l'esame microscopico ci servimmo sempre delle sezioni levigate con i soliti metodi, e attaccate con la soluzione a 4 % di acido nitrico nell'alcool amilico. Le microfotografie qui unite furono fatte con l'apparecchio del Martens, costruito dallo Zeiss, adoperando l'illuminazione verticale. La sorgente luminosa era una lampada Nernst da 90 candele, ad un solo filamento. Tale lampada presenta il vantaggio di poter concentrare molta luce in una piccola area sul diaframma dell'illuminatore verticale: permettendo così di diaframmare fortemente la finestra dell'illuminatore stesso. Le microfotografie così ottenute presentano un'eccezionale nitidezza nei più piccoli particolari: nitidezza che è però quasi totalmente perduta nelle mediocri riproduzioni fotomeccaniche qui unite.

Premesse queste indicazioni, necessarie, esponiamo senz'altro i risultati delle prime *quarantotto* esperienze comprendenti — come abbiamo già detto — le prove di cementazione con ossido di carbonio, metano, etilene e gas illuminante, a 800°, 900°, 1000° e 1100°, sotto la pressione atmosferica ordinaria, o sotto pressioni inferiori.

Da tali risultati non trarremo, per ora, che alcune conseguenze, le quali risultano già evidenti da queste prime serie di esperienze: riservandoci di esporre le conseguenze più importanti e di più vasta portata, allorchè avremo pubblicato anche i risultati delle altre serie di esperienze (a pressioni più elevate e con altri tipi di acciaj) in base alle quali queste ultime conseguenze risultano meglio fondate e più evidenti.

In una prima serie di ricerche, raccogliamo diciotto esperienze eseguite a 780° e ad 800°.

I) Cementazione con ossido di carbonio, alla pressione atmosferica ordinaria (761 mm.): la temperatura si elevò in 70 minuti

da 650° a 810° e si mantenne costante a questo valore, durante *sei ore*. Passarono nel tubo circa dieci litri di ossido di carbonio.

Le barrette di acciaio rimasero perfettamente pulite, nè si depositò su di esse la più piccola traccia di carbonio solido. Esse presentavano una debolissima cementazione superficiale; ciò che risulta dal fotogramma 1 (Tav. I) (Ingrand. 60 diam.); sopra tutto quando lo si confronti col fotogr. 2 (Tav. I — ingrand. 60 diam.) rappresentante la struttura dell'acciaio dolce dal quale siamo partiti. — Facciamo subito osservare che il tenore di carbonio della zona più fortemente cementata (il cui spessore non supera i 0,1 mm.) è assai basso anche nell'estremo lembo esteriore della zona stessa; come risulta chiaramente dal fotogramma, nel quale appaiono evidenti le isole bianche della ferrite (accanto ai lembi grigi della perlite) fino all'orlo esteriore della sezione metallica: ciò che dimostra come, anche all'orlo, il tenore di carbonio della zona cementata sia inferiore a quello corrispondente all'eutectico puro (perlite: 0,9 $^0/_0$ di carbonio).

Una misura approssimativa delle aree occupate dai due costituenti, conduce all'incirca al valore del 0,6 $^0/_0$ pel tenore di carbonio degli *ultimi* strati esterni. Lo stesso fotogramma mostra come il tenore di carbonio vada diminuendo gradualmente ed uniformemente dal limite esterno al limite interno della zona carburata. Sul significato di questi fatti torneremo più avanti quando potremo porli in relazione con altri che or ora descriveremo.

II) Cementazione di confronto, eseguita nello stesso tubo di di porcellana A dell'apparecchio della fig. 1, con cemento solido costituito da carbone di legna in polvere grossolana (¹) liberato quasi totalmente dalle ceneri per mezzo di lavaggi con acido cloridrico e successiva calcinazione. La temperatura fu elevata in 55 minuti da 650° a *820°* e mantenuta quindi costante durante 6 ore e 40'. Una debole cementazione ebbe luogo, ma soltanto su due zone diametralmente opposte della superficie cilindrica: ciò che si spiega facilmente pensando che il cilindretto di acciaio era in intimo contatto col cemento solido soltanto nella parte inferiore (dove il contatto era mantenuto dal peso del cilindretto) e nella parte superiore (dove il cemento era mantenuto dal proprio peso

(¹) La polvere era passata attraverso ad un setaccio di 36 maglie al cm^2 ed era trattenuta da uno di 64 maglie al cm^2.

in contatto col metallo). Questo fatto dimostra assai bene come la cementazione sia prodotta, non già esclusivamente dai gas carburati, ma anche (ove la presenza di questi gas sia esclusa) per diretta dissoluzione del carbonio *solido* nel ferro γ. Non insistiamo qui su questo argomento, poichè una discussione su di esso sarebbe ora fuori di proposito: abbiamo voluto farlo semplicemente notare, rimandando, per le conseguenze che se ne possono trarre, alle molte discussioni che sono già state fatte su questo argomento (1).

Il fotogramma 3 (Tav. 1) rappresenta la sezione di un punto di questa zona cementata, con un ingrandimento di 60 diametri (attaccata con la solita soluzione di acido nitrico). Dal fotogramma risulta subito evidente come la zona carburata — pur non avendo uno spessore totale superiore a quella ottenuta nell'esperienza precedente — ne differisca profondamente pel tenore di carbonio, e sopra tutto per la *distribuzione* del carbonio nei vari strati della zona stessa. Infatti — mentre nella cementazione coll'ossido di carbonio abbiamo veduto che si otteneva una zona carburata (che chiameremo fin d'ora del *primo tipo*) nella quale il valore massimo della concentrazione del carbonio, nello strato esterno, era di molto inferiore al valore corrispondonte all'acciaio eutectico (0,9, %) e diminuiva poi uniformemente verso l'interno — la zona ottenuta mediante la cementazione col carbonio solido — zona che potremo chiamare del *secondo tipo*) è fortemente carburata nel suo strato esterno, nel quale — come si vede dal nostro secondo fotogramma, che mostra la scomparsa totale della ferrite nello strato esterno — la percentuale del carbonio raggiunge e supera il valore 0,9 corrispondente all'acciaio eutectico. Nella zona di questo secondo tipo, poi, essa diminuisce da prima molto rapidamente quando si passa dallo strato esterno ai primi più profondi per tornare poi (cominciando all'incirca alla profondità di un quarto dello spessore totale della zona) a diminuire lentamente.

Ritroveremo più innanzi questi due tipi di zone cementate, assai più nettamente definite nelle loro particolarità caratteristiche, e faremo vedere come ciascuno dei due tipi corrisponda ad una classe speciale di materiali carburanti; e cercheremo anche di determinare la causa di queste differenze. Possiamo dire fin d'ora

(1) V. sopra la recente polemica fra il Ledeburg e il Guillet (Sthal und Eisen e Revue de Metallurgie — 1905-1906).

che il secondo tipo si ritrova ogni qualvolta si adoperi come materiale cementante una sostanza contenente carbonio solido, o capace di deporre carbonio solido nelle condizioni in cui si esperimenta. (A quest'ultima classe appartengono molti degli idrocarburi che si adoperano generalmente nella tecnica per la cementazione dell'acciaio).

III) Cementazione eseguita facendo passare ossido di carbonio puro (sotto la pressione atmosferica ordinaria) attraverso il tubo di porcellana A, riempito di polvere grossolana di carbone di legna (preparato come per l'esperienza precedente), nel quale i cilindretti d'acciaio erano disposti come nell'esperienza II.

La temperatura fu portata in un'ora da 650° a 810° e mantenuta ad *810°* per *sei* ore. Passarono nel tubo circa sei litri di ossido di carbonio.

Si ottenne una zona cementata di circa 0,25 mm. di spessore, uniforme in tutto l'orlo della sezione del cilindretto; ciò che conferma pienamente quanto abbiamo affermato, a proposito dell'esperienza precedente, intorno all'influenza dei gas nella cementazione.

La zona cementata appartiene nettamente al secondo tipo, avendo l'orlo esterno fortemente carburato (assai al disoprà della concentrazione eutectica) mentre il tenore di carbonio diminuisce — prima rapidamente, poi più lentamente — a mano a mano che si passa a strati più profondi. Non riportiamo la microfotografia corrispondente a questo caso, poichè essa non sarebbe che una riproduzione quasi identica di quella corrispondente al caso precedente (V. fotogr. 3 Tav. I).

IV) Cementazione eseguita con carbone vegetale, in modo analogo alle due esperienze precedenti. Non facemmo, però, passare ossido di carbonio, ma adoperammo carbone di legna riscaldato preventivamenre ad 800° in corrente di ossido di carbonio e lasciato raffreddare in corrente dello stesso gas. La temperatura fu elevata in un'ora da 650° a 760° e *mantenuta a 760°* per sei ore.

Sulla superficie dei cilindretti di acciaio si deposero delle laminette esagonali brillanti (forse di grafite) sullo studio delle quali ritorneremo altra volta L'esame microscopico delle sezioni dei cilindretti d'acciaio mostra come, in queste condizioni, non abbia luogo la minima carburazione dell'acciaio. Il fotogramma 4 (Tav. I) (Ingrand. 50 diam.) rappresenta l'orlo esterno della se-

zione di uno dei cilindretti d' acciaio trattati nel modo sopra indicato: in esso si vede chiaramente come non appaia traccia di perlite, nemmeno all'orlo estremo della sezione, la quale è costituita in tutta la sua estensione da ferrite pura.

In tutti i cilindretti d'acciaio che hanno subito questo trattamento, si osserva un fenomeno caratteristico, pel quale non abbiamo ancora trovato una spiegazione del tutto soddisfacente, e che citiamo qui (riservandoci di tornarvi sopra altra volta), pel solo fatto che esso appare evidentissimo nel nostro fotogramma 4. In questo fotogramma si vede come lo strato esterno del cilindretto d' acciaio sia costituito, per uno spessore di 0,9 mm., da granuli di ferrite grandissimi, mentre i granuli della ferrite stessa assumono di nuovo bruscamente le loro dimensioni normali (quali appaiono ad es. nel fotogramma 2 (Tav. I. Ingrand. 60 diam.) rappresentante l'acciaio dolce che ci ha servito come materia prima in tutte queste esperienze) in tutta la zona della sezione che si trova a profondità maggiore dei 0,9 mm. Il brusco cambiamento nelle dimensioni dei granuli di ferrite, risulta ancor più evidente nel fotogramma 5 (Tav. I) il quale rappresenta, sotto un ingrandimento un po' più forte (60 diam.), un punto della stessa sezione rappresentata nel fotogramma precedente, nel quale ha luogo quel cambiamento.

V) Cementazione con ossido di carbonio puro a 760° e alla pressione ordinaria, durante sette ore. Passarono complessivamente all'incirca dieci litri di ossido di carbonio.

Non si formò alcun deposito di carbonio sulle provette d'acciaio. L'esame miscroscopico delle sezioni delle provette rivelò una debolissima cementazione superficiale: la zona cementata (dello spessore di circa 0,05 mm.) appartiene nettamente al primo tipo.

VI) Cementazione uguale alla precedente (con dieci litri di ossido di carbonio a 760°, durante sette ore) ma alla pressione ridotta di 657 mm. di mercurio.

Non si verificò la minima carburazione dell' acciaio. Si produsse il fenomeno (già osservato e descritto nell'esperienza IV). dell'ingrandimento dei granuli di ferrite della zona superficiale dell'acciaio: in questo caso, però, il fenomeno si verificò in una zona assai più sottile che non nel caso precedente (circa 0,15 mm. di spessore.

VII) Cementazione eguale alle due precedenti (con circa 10 litri di ossido di carbonio a 770°, durante sette ore), ma alla pressione, ridotta, di 568 mm. di mercurio.

Non si osserva alcuna traccia di carburazione, nemmeno nello strato superficiale esterno delle provette di acciaio.

VIII) Cementazione eseguita in condizioni simili alle tre precedenti (con circa dieci litri d'ossido di carbonio a 770° durante sette ore), sotto la pressione di 450 mm. di mercurio.

Anche in questo caso non osservammo traccia di carburazione.

IX) Cementazione eseguita in condizioni analoghe alla III con ossido di carbonio e carbone vegetale). La temperatura fu mantenuta a 780° durante sette ore. La pressione dell'ossido di carbonio era ridotta a 548 mm. di mercurio.

Non ebbe luogo che una debolissima carburazione superficiale, visibile nettamente solo con forti ingrandimenti.

X) Cementazione eseguita in condizioni analoghe alla I (con ossido di carbonio alla pressione ordinaria) ma alla temperatura di 780°. Anche in questo caso facemmo passare nel tubo di porcellana circa dieci litri di ossido di carbonio durante sette ore.

Ottenemmo una zona carburata di circa 0,2 mm. di spessore totale, appartenente in modo evidentissimo al primo tipo.

XI) Cementazione con etilene puro, alla pressione atmosferica ordinaria (759 mm.) la temperatura fu mantenuta a 780° durante sette ore. Passarono nel tubo circa dieci litri di etilene.

Su alcune parti della superficie dei cilindretti di acciaio e sulla parte interna del tubo di porcellana si formò un abbondante deposito di carbone finemente diviso: tale deposito si formò probabilmente in quei punti dei cilindretti nei quali, per l'immediato contatto col tubo di porcellana, la temperatura era un po' più elevata. — In corrispondenza di questi punti si formò nell'acciaio una zona carburata di spessore variabile, con un massimo — però — di 0,3 mm.: l'esame microscopico di tale zona mostra chiaramente ch'essa appartiene al *secondo tipo*, con uno strato esterno di acciaio ipereutectico raggiungente lo spessore massimo di 0,1 mm. Nei punti, invece, nei quali non si depose carbonio solido, la cementazione fu debolissima, e la sottile zona carburata apparteneva in modo evidente al primo tipo.

XII) Cementazione con etilene puro a 780°, alla pressione di

454 mm. di mercurio. — Durata dell'esperienza sette ore. — Passarono circa sette litri di etilene. — Nessun deposito di carbonio.

Si formò una zona carburata superficiale sottilissima, evidentemente del primo tipo.

XIII) Esperienza eseguita in condizioni uguali alla precedente, ma facendo passare nel tubo dodici litri di etilene.

Ottenemmo risultati identici a quelli dell' esperienza precedente.

XIV) Cementazione con metano puro a 780° e sotto la pressione ordinaria. L'esperienza fu prolungata per sette ore facendo passare circa otto litri di metano.

Si formò un deposito molto scarso di carbonio, di aspetto spugnoso. La zona cementata era sottilissima.

XV) Esperienza eseguita come la precedente, facendo passare sulle provette d'acciaio otto litri di metano a 780° sotto la pressione di 453 mm. di mercurio.

La quantità di carbonio spugnoso depostasi fu quasi nulla.

Non potemmo constatare alcuna carburazione superficiale dell'acciaio.

XVI) Cementazione con gas illuminante, della composizione indicata in principio. Mantenemmo la temperatura durante sette ore a 780° facendo passare nel tubo di porcellana circa quindici litri di gas illuminante, sotto la pressione ordinaria.

Si formò un deposito di carbone spugnoso, non molto abbondante. Lo strato superficiale dei cilindretti di acciaio risultò pochissimo carburato.

XVII) Esperienza uguale alla precedente ma eseguita a pressione ridotta a 613 mm. di mercurio.

Si formò uno scarso deposito di carbone. Carburazione dell'acciaio quasi nulla.

XVIII) Esperienza uguale alle due precedenti ma eseguita sotto pressione ridotta a 463 mm. di mercurio.

Non si formò alcun deposito di carbone, nè potemmo constatare alcuna carburazione superficiale dell'acciaio.

Ai risultati di questa prima serie di esperienze, del cui significato parleremo più innanzi, facciamo seguire quelli di una seconda serie di nove esperienze eseguite con gli stessi gas carbu-

ranti, alla temperatura costante di 900°. I risultati di questa seconda serie di esperienze pongono, assai meglio che non quelli della serie precedente, in evidenza il diverso modo di comportarsi dei vari gas alle diverse pressioni.

XIX) Cementazione con etilene puro alla pressione atmosferica ordinaria. La temperatura fu elevata in circa un'ora e mezza da 600° a 900°, e mantenuta esattamente a 900° durante cinque ore: tolta la corrente, la temperatura si riabbassò a 600° in circa 30 minuti. Passarono in tutto circa sette litri di etilene e si formò sui cilindretti d'acciaio un abbondante deposito di carbonio finissimamente diviso, sotto forma di masse spugnose, dotate in molti punti di splendore metallico.

La zona carburata che si ottiene alla superficie dei pezzi d'acciaio è rappresentata (nella sezione attaccata con soluzione di acido nitrico nell'alcool amilico) dal fotogrammma 6 (Tav. I. Ingrand. 50 diam.) Lo spessore totale della zona carburata è di circa mm. 1,3 Lo strato esterno, di uno spessore di circa 0,3 mm. è formato da perlite, attraversata da sottili filamenti di cementite di grossezza all'incirca uniforme: in esso, quindi, la concentrazione del carbonio è di poco superiore al 0,9 %; misure planimetriche abbastanza precise condurrebbero al valore dell'1,1 %.

Lo strato successivo, dello spessore di circa 0,5 mm.. è costituito esclusivamente di perlite e contiene quindi il 0,85 % di carbonio [1]. Nell'ultimo strato, poi, il cui spessore è di circa 0,5 mm. la concentrazione del carbonio diminuisce rapidamente a mano a mano che si procede dall'esterno verso l'interno, raggiungendo alla profondità totale di circa 1,3 mm., un valore presso a poco eguale a quello dell'acciaio dolce adoperato.

Da tutto ciò risulta chiaramente — e l'esame del fotogramma 6 lo conferma immediatamente — che lo strato cementato ottenuto in questa esperienza, appartiene nettamente al nostro *secondo* tipo.

[1] Non crediamo che la composizione costante (0,85 %) di questo strato che ritroveremo in moltissimi altri casi, sempre con uno spessore di 0,4 — 0,5 mm. — sia dovuta ad una singolarità nell'andamento della penetrazione del carbonio. Ci pare invece assai facile spiegarne la presenza tenendo conto, che la cementite e la ferrite che cristallizzano come formazioni primarie rispettivamente nelle zone a concentrazione ipereutectica ed ipoeutectica, si formino — nella segregazione della martensite degli strati di composizione prossima all'eutectico — di preferenza verso gli strati estremi (esterni e interni) dove trovano già i *germi* della cristallizzazione primaria formatasi precedentemente.

XX) Cementazione con etilene puro alla pressione ridotta di 609 mm. di mercurio. La temperatura fu elevata — come nell'esperienza precedente — in circa un'ora e mezza da 600° a 900°; fu mantenuta durante cinque ore a 900°, e tornò abbassarsi in circa 30 minuti a 600°. Anche qui passarono circa sette litri di etilene, e si formò un abbondante deposito di carbonio.

La zona carburata che così si ottiene è del tutto simile — per ciò che riguarda la distribuzione della concentrazione del carbonio — a quella ottenuta nell'esperienza precedente, talchè riteniamo inutile riportarne la micrografia; il suo spessore è, però, un po' minore. Infatti, nella nuova zona, lo spessore complessivo dei due strati esteriori (ipereutectico ed eutectico) non raggiunge i 0,5 mm., contro i 0,7 mm. del caso precedente.

XXI) Cementazione con etilene puro sotto la pressione, ridotta di 458 mm. di mercurio. L'esperienza fu condotta in modo identico alle due precedenti, mantenendo durante cinque ore la temperatura a 900° e facendo passare sette litri di etilene. Si ottenne anche in questo caso un deposito di carbonio solido, sebbene meno abbondante che non nei due casi precedenti.

La zona cementata appartiene, anche in questo caso, nettamente al nostro *secondo* tipo, presentando una distribuzione del carbonio nel suo spessore del tutto analoga a quella delle zone ottenute nelle due esperienze precedenti. Ma la profondità della cementazione è in questo terzo caso assai inferiore a quella dei due casi precedenti: infatti lo spessore totale dei due strati esterni (ipereutectico ed eutectico) non è in quest'ultimo caso che di circa 0,15 mm.

XXII) Cementazione con ossido di carbonio puro, sotto la pressione atmosferica ordinaria. Anche in questo caso la temperatura crebbe in un'ora e mezza da 600° a 900°, si mantenne fissa a 900° durante cinque ore, e ridiscese a 600° in circa 30 minuti. Passarono in tutto sette litri di ossido di carbonio; non si formò alcun deposito di carbonio solido.

La zona carburata così ottenuta differisce profondamente da quelle ottenute nelle tre esperienze precedenti alla stessa temperatura di 900° con l'etilene a varie pressioni: appartenendo nettamente a quello che abbiamo chiamato *primo* tipo.

In essa infatti — come appare bene evidente dal fotogramma

7 (Tav. II. Ingrand. 50 diam.) – la cementazione del carbonio è assai inferiore anche negli strati superficiali (nei quali non raggiunge il valore del 0,6 %) a quella dell'acciaio eutectico, e diminuisce poi gradatamente e uniformemente a mano a mano che si procede verso l'interno: fino a raggiungere il valore corrispondente al tenore di carbonio dell'acciaio sottoposto alla cementazione, ad una profondità di circa 1 mm.

Nel fotogramma 7 appaiono evidenti i granuli di ferrite in tutto lo spessore della zona cementata: ed anche all'estremo orlo esterno di essa ve n'è ancora tanta, quanta corrisponde all'incirca alla concentrazione del 0,5 % di carbonio.

XXIII) Cementazione con ossido di carbonio puro, sotto pressione ridotta: 461 mm. di mercurio. L'esperienza fu condotta in modo identico alla precedente, facendo pass re anche qui sette litri di ossido di carbonio a 900° durante cinque ore. Non si formò alcun deposito di carbonio solido.

La zona carburata — più sottile di quella ottenuta nell'esperienza precedente — non raggiungendo che uno spessore totale di 0,6 mm. appartiene nettamente al *primo* tipo. Il tenore di carbonio all'orlo esteriore non supera il 0,3 %.

XXIV) Cementazione con, metano puro, sotto la pressione atmosferica ordinaria. La temperatura crebbe in un'ora e mezza da 600° a 900°; rimase a 900° per cinque ore; tornò a 600° in 30 minuti. Passarono circa sette litri di metano e si formò un abbondante deposito di carbonio polverulento.

Lo strato cementato è simile a quello ottenuto con l'etilene nelle stesse condizioni di temperatura e di pressione (V. Esp. XIX) ma è più sottile. Infatti lo strato esterno ipereutectico ha qui lo spessore di 0,15 mm.; il secondo strato (eutectico) non ha che circa 0 25 mm. di spessore: il terzo strato (ipoeutectico) è spesso circa 0,4 mm. Lo spessore totale è dunque di circa 0,8 mm.

Avendo riprodotta già la microfotografia della zona cementata ottenuta con l'etilene (V. fotogr. 6) riteniamo inutile riprodurre quella ottenuta col metano. Ci limitiamo dunque a far osservare che quest'ultima — come la prima — appartiene nettamente al nostro *secondo* tipo.

XXV) Cementazione con metano puro sotto la pressione di 462 mm. di mercurio. La temperatura fu fatta variare in modo

dentico alla precedente esperienza, mantenendola durante cinque ore a 900°. Passarono anche qui sette litri di metano, e si formò un deposito di carbonio polverulento sebbene meno abbondante che non nell'esperienza precedente.

La zona cementata ha ancora la struttura della precedente, appartenendo al nostro *secondo* tipo: ma è più sottile di quella ottenuta operando — a parità di tutte le altre condizioni — sotto la pressione ordinaria. Lo spessore totale della zona carburata ottenuta in questa esperienza (contenente anch'essa uno strato esterno ipereutectico, uno medio eutectico ed uno interno ipoeutectico) non raggiunge che i 0,6 mm.

XXVI) Cementazione con gas illuminante della stessa composizione di quello impiegato nelle altre esperienze analoghe (XVI, XVII, XVIII). La temperatura variò in modo identico ai casi precedenti, rimanendo costante a 900° durante cinque ore. Passarono circa otto litri di gas, e non si formò che una piccola traccia di carbonio polverulento.

La zona cementata ottenuta in questa esperienza è rappresentata nel solito modo nel fotogramma 8 (Tav. II, Ingrand. 50 diam.). Essa appartiene ancora al nostro secondo tipo, ma si avvicina anche al primo, pel fatto che il suo strato esteriore è ancora ipoeutectico; ciò che nel fotogramma appare evidente per le zone lucide di ferrite che si estendono dall'interno all'esterno del pezzo cementato, diminuendo a mano a mano di estensione in rapporto alle isole di perlite, ma raggiungendo in ogni punto l'orlo esteriore della zona cementata.

In questo caso otteniamo dunque una zona cementata che si avvicina a quelle del primo tipo (ottenute p. es. con l'ossido di carbonio) pel fatto che essa non presenta lo strato esterno fortemente carburato — ipereutectico —, nè il secondo strato, eutectico: ma si avvicina anche a quelle del secondo tipo, pel fatto che in essa la concentrazione del carbonio — pur non avendo nell'orlo esteriore un valore tanto elevato — diminuisce, procedendo dall'esterno all'interno, da prima rapidamente, poi a mano a mano più lentamente.

Daremo più innanzi un'interpretazione di tutti questi fatti ed accenneremo a varie loro applicazioni pratiche.

Lo spessore totale della zona cementata è di circa 0,8 mm.

XXVII) Cementazione con gas illuminante di composizione identica a quella del gas adoperato nell'esperienza precedente. Le condizioni sperimentali furono mantenute in tutto identiche a quelle dell'esperienza precedente, salvo la pressione che fu ridotta a 463 mm. di mercurio.

Il deposito di carbonio polveroso fu ancora più tenue che non nell'esperienza precedente.

La zona carburata che così si ottiene è molto simile alla precedente: ne differisce soltanto per una minor carburazione dell'orlo esteriore (al quale giungono quantità assai maggiori di ferrite) e per uno spessore assai inferiore (circa 0,5 mm.).

Riferiamo ora la terza serie di esperienze, comprendente otto cementazioni eseguite con gli stessi gas adoperati nelle esperienze precedenti ed in condizioni del tutto analoghe: ma alla temperatura costante di 1000°.

I fatti già osservati nelle esperienze precedenti, appaiono qui sempre piú evidenti.

XXVIII) Cementazione con etilene sotto la pressione atmosferica ordinaria. La temperatura si elevò da 600° a 1000° in un'ora e 40': si mantenne costante a 1000° durante *cinque* ore: tornò a discendere a 600° in 35 minuti. Passarono circa sette litri di etilene. Si depose un abbondante strato di carbonio polverulento.

Si formò una zona carburata dello spessore totale di circa 2 mm., appartenente nettamente al nostro *secondo* tipo. Il fotogramma 9 (Tav. II. Ingrand. 75 diam.) rappresenta una sezione della zona così ottenuta, attaccata col solito metodo. Vi si vede nettamente lo strato esteriore ipereutectico (spesso circa 0,6 mm.) caratterizzato da *vene* di cementite ben evidenti: in tutto questo strato la concentrazione del carbonio è all'incirca costante e pari a 1,3 %. Il secondo strato — lo strato eutectico — costituito esclusivamente di perlite, ha lo spessore di circa 0,3-0,4 mm.: in esso la concentrazione del carbonio è quella dell'acciaio eutectico: 0,85 %. Infine il terzo strato — lo strato interno ipoeutectico (del quale non appare che una piccola parte nel nostro fotogramma) — ha uno spessore di circa 1 mm.: in esso la concentrazione del carbonio va diminuendo a mano a mano che si procede verso l'interno del pezzo cementato; ciò che appare evidente nel fotogramma, dal notevole

aumento della quantità di ferrite (che appare bianca nel fotogramma stesso) negli strati a mano a mano più lontani dallo strato eutectico.

Lo spessore di questo strato carburato ci parve sufficiente per tentare di confermare mediante l'analisi chimica i risultati dell'esame microscopico. A tale scopo — seguendo il metodo già applicato altra volta da uno di noi (¹) — tagliammo al tornio dalla barretta cilindrica cementata, una serie di strati concentrici dello spessore di 0,5 mm., ed analizzammo separatamente il materiale costituente ciascuno di questi strati, determinandovi il carbonio per pesata col metodo di Särnström modificato dal Corleis. Nel nostra caso — dato il debole spessore della zona carburata — non analizzammo che cinque strati: dai dati riferiti qui appresso, risulta che il quinto strato (carrispondente alla profondita di 2,5 mm.) contiene già la percentuale di carbonio minima: pari a quella dell'acciaio adoperato come materiale di partenza. I risultati — che confermano pienamente le deduzioni tratte or ora dall'esame microscopico — sono riferiti nella seguente tabella, e rappresentati graficamente nell'unito diagramma (Fig. 2). Le profondità degli strati analizzati qui riportate, corrispondono (per ragioni ben ovvie) alle distanze delle superficie cilindriche mediane di ciascuno strato, dalla superficie esterna del cilindretto d'acciaio cementato.

Profondità in mm.	Carbonio %
0,25	1,30
0,75	0,86
1,25	0,52
1,75	0,26
2,25	0,08

Torneremo più tardi su questi risultati: per ora ci basta far notare come essi siano in completo accordo con quelli dedotti dall'esame microscopico.

XXIX) Cementazione con etilene sotto la pressione di 462 mm. di mercurio. L'esperienza fu condotta (salvo ciò che riguarda la pressione del gas) in modo perfettamente identico alla precedente. La temperatura fu mantenuta costante a 1000° durante cinque ore.

Passarono circa sette litri di etilene. Si formò un deposito abbondante di carbonio polverulento.

(¹) Gazz. chim. ital., settembre 1908.

Lo strato carburato che così si ottiene è quasi uguale a quello ottenuto nell'esperienza precedente. E, precisamente, la *distribuzione* del carbonio è del tutto identica nei due strati: e questi differiscono anche assai poco per il loro spessore. Infatti, mentre il primo aveva — come abbiamo veduto — uno spessore totale di circa 2 mm., quest'ultimo è spesso circa mm. 1,8.

Anche su questo fatto torneremo in seguito.

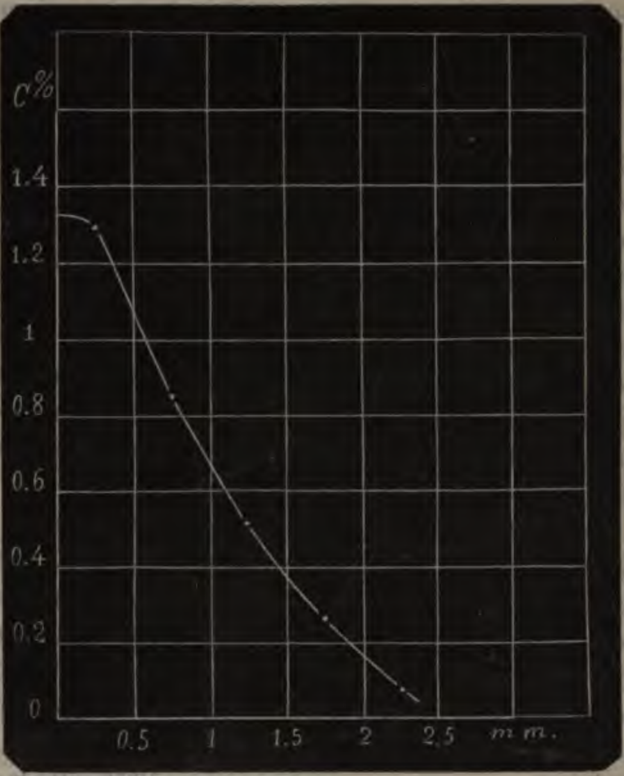


FIG. 2.

XXX) Cementazione con ossido di carbonio sotto la pressione atmosferica ordinaria. Anche in questo caso la temperatura crebbe in un'ora e mezza da 600° a 1000°, fu mantenuta a 1000° durante cinque ore, e tornò a 600° in 35 minuti. Passarono circa sette litri di ossido di carbonio. Non si formò alcun deposito di carbonio — la zona carburata che così si ottiene — rappresentata in sezione dal solito modo dal fotogr. 10 (Tav. II — Ingrand, 75 diam.) — appartiene nettamente al nostro *primo* tipo. Essa ha uno spessore

totale di circa 2 mm. La concentrazione del carbonio non supera in essa il 0.35 %, nemmeno all'orlo esteriore: essa è dunque inferiore a quella zona carburata ottenuta nell'esperienza XXII, cementando lo stesso acciaio coll'ossido di carbonio a 900°: ciò che, del resto, appare già evidente anche dal semplice confronto dei due fotogrammi (7 e 10). Tale concentrazione va diminuendo uniformemente a mano a mano che si procede verso l'interno del cilindretto d'acciaio. Vedremo più innanzi la spiegazione di questi fatti.

XXXI) Cementazione con ossido di carbonio a 1000° sotto la pressione di 462 mm. di mercurio. In tutto il resto l'esperienza fu condotta in modo identico alla precedente. Passarono sette litri di ossido di carbonio: non si formò alcun deposito di carbonio.

Si ottenne una zona cementata perfettamente simile a quella ottenuta nell'esperienza precedente: ma meno spessa (circa mm. 1,4) ed a tenore di carbonio un po' più basso (circa 0,24 % all'orlo esterno).

XXXII) Cementazione con metano puro, a 1000° sotto la pressione atmosferica ordinaria. La temperatura variò come nelle esperienze precedenti, mantenendosi costante a 1000° durante cinque ore. Passarono circa sette litri di metano. Si formò un deposito di carbonio polveroso non molto abbondante.

La zona carburata così ottenuta è identica a quella ottenuta nelle stesse condizioni con l'etilene (V. esp. XXVIII). Anch'essa ha uno spessore totale di circa due millimetri ed è costituita da uno strato esteriore ipereutectico di circa 0,6-0,7 mm. di spessore: da uno strato intermedio eutectico, circa 0,3 mm., e da uno strato interno ipoteutectico di circa 1 mm. di spessore. Appartiene quindi al nostro *secondo* tipo.

XXXIII) Cementazione con metano puro a 1000° sotto la pressione ridotta di 466 mm. di mercurio. L'esperienza fu condotta in modo uguale alla precedente. Passarono sette litri di metano, e si formò un deposito di carbonio polveroso, non molto abbondante.

La zona carburata così ottenuta è *identica* a quella ottenuta nell'esperienza precedente.

XXXIV) Cementazione eseguita con lo stesso gas illuminante adoperato nelle due prime serie di esperienze, sotto la pressione ordinaria (Esp. XVI e XXVI). La temperatura fu elevata in un'ora e mezza da 605° a 1000°, fu mantenuta a 1000° durante cinque ore

e tornò ad abbassarsi a 600° in 35 minuti. Passarono *dieci* litri di gas. Non si formò che un debole deposito di carbonio polveroso.

La zona carburata che così si ottiene ha — come quella ottenuta in condizioni simili a 900° (V. Esp. XXVI) — caratteri intermedi fra il primo ed il secondo tipo. In essa, infatti, manca lo strato esterno ipereutectico: lo strato eutectico ha uno spessore di circa 0,2 mm., e lo strato ipoeutectico ha uno spessore di circa 1,3 mm.

XXXV) Cementazione con gas illuminante, eseguita in condizoni del tutto analoghe a quella dell'esperienza precedente, ma sotto la pressione di 460 mm. di mercurio. Passarono anche qui dieci litri di gas illuminante: si formò un debolissimo deposito di carbonio polveroso.

La zona carburata che così si ottiene è simile a quella ottenuta nell'esperienza precedente, ma si avvicina più di essa al nostro *primo* tipo: in essa manca infatti — oltre alla zona ipereutectica — anche la zona eutectica, e la ferrite arriva (sebbene in debole proporzione) fino all'orlo esteriore del cilindretto d'acciaio cementato. il suo spessore totale è di circa mm. 1,2: un po' inferiore — quindi — a quello della zona ottenuta nell'esperienza precedente.

Chiudiamo questo primo gruppo di esperienze, riferendo i risultati di una quarta serie di otto cementazioni eseguite con gli stessi gas adoperati nelle esperienze precedenti, ma alla temperatura di 1100°. In tutte queste esperienze la temperatura fu elevata, in due ore circa, da 600° a 1100°: fu mantenuta esattamente a 1100° durante *tre* ore: tornò ad abbassarsi fino a 600° all'incirca in 45 minuti.

XXXVI) Cementazione con etilene a 1100° sotto la pressione atmosferica ordinaria. — Passarono nelle tre ore circa cinque litri di etilene. Si formò un deposito abbondantissimo di carbonio solido polveroso.

Si ottenne una zona carburata dello spessore totale di circa 2,9 mm., nella quale la *distribuzione* del carbonio era perfettamente simile a quella della zona di 2 mm. di spessore ottenuta operando, in uguali condizioni, alla temperatura di 1000° (V. Esp. XXVIII). Lo strato esterno ipereutectico — all'incirca omogeneo — ha lo spessore di circa 1,5 mm.: lo strato eutectico intermedio è spesso circa 0,4 mm.: lo strato interno ipoeutectico

supera di poco i 0,8 mm. Non riproduciamo qui la microfotografia di questa zona cementata, poichè — all'infuori dello spessore, che è qui un po' più forte — essa è perfettamente uguale a quella riprodotta nell'Esp. XXVIII (Cementazione con etilene a 1000°, sotto la pressione atmosferica ordinaria) (V. Fotogr. 9, Tav. II). Questa zona appartiene quindi ancora nettamente al nostro *secondo* tipo.

XXXVII) Cementazione con etilene a 1100° sotto la pressione di 458 mm. di mercurio. — Passarono nelle tre ore circa cinque litri di etilene. Si formò abbondante deposito di carbonio polveroso.

La zona carburata così ottenuta è uguale alla precedente per ciò che riguarda la distribuzione del carbonio nei suoi strati successivi: ne differisce però per lo spessore totale, che in questo caso non supera i 2 mm.

XXXVIII) Cementazione con ossido di carbonio puro a 1100° sotto la pressione atmosferica ordinaria. — Anche qui passarono circa cinque litri di ossido di carbonio nelle tre ore. Non si formò alcun deposito di carbonio.

La zona carburata che così si ottiene è molto profonda, raggiungendo uno spessore totale di oltre 3 mm.: essa appartiene nettamente al nostro *primo* tipo: la concentrazione del carbonio vi è all'incirca uniforme in tutto lo spessore, ed è ancora inferiore a quella della zona ottenuta nelle analoghe condizioni a 1000° (V. Esp. XXX), non raggiungendo nemmeno all'orlo esterno il valore 0,18 %.

XXXIX) Cementazione con ossido di carbonio a 1100° sotto la pressione ridotta di 461 mm. di mercurio. Passarono ancora cinque litri di ossido di carbonio nelle tre ore. Non si formò alcun deposito di carbonio.

Si ottiene una zona cementata di spessore pari alla precedente, ma a bassissimo tenore di carbonio (l'analisi dà il 0,12 % all'orlo esterno). Del resto la zona appartiene ancora nettamente al nostro primo tipo: la concentrazione del carbonio è all'incirca uniforme in tutto il suo spessore.

XL) Cementazione con metano puro a 1100° sotto la pressione atmosferica. — Passarono nelle tre ore cinque litri di metano. Si formò un deposito di carbonio compatto, dotato di lucentezza metallica.

La zona cementata, dello spessore totale di mm. 2,6, è del

tutto analoga a quella ottenuta operando nelle identiche condizioni con etilene: essa è costituita da uno strato esterno ipereutectico di circa mm. 1,2, da uno strato intermedio eutectico di circa mm. 0,4, da uno strato interno ipoeutectico di mm. 1 circa. Appartiene nettamente al nostro secondo tipo. Anche in questo caso ritenemmo opportuno (per le ragioni che esporremo più avanti) determinare come nell'esperienza XXVIII, mediante analisi chimiche, il carbonio in una serie di strati successivi, dello spessore di mezzo millime-

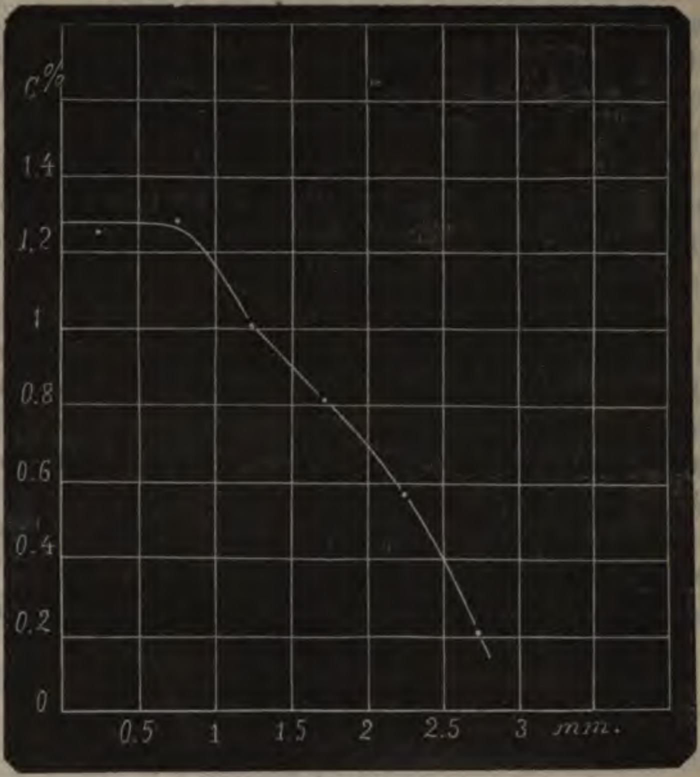


FIG. 3.

tro: ciò che ne permetterà di dedurre più innanzi alcune conseguenze interessanti sullo speciale andamento della cementazione in questo caso e negli altri analoghi.

I risultati di queste analisi — eseguite con lo stesso metodo adoperato nel caso dell'Esp. XXVIII — sono riportati nella seguente tabella, e rappresentati graficamente nel diagramma qui unito (Figura 3).

Profondità in mm.	Carbonio %
0,25	1,28
0,75	1,30
1,25	1,02
1,75	0,82
2,25	0,58
2,75	0,21

XLI). Cementazione con metano a 1100°, sotto la pressione di 463 mm. di mercurio. Passarono anche qui cinque litri di metano nelle tre ore. Si formò un deposito abbondante di carbonio.

La zona cementata ottenuta in questa esperienza è quasi del tutto uguale a quella ottenuta nell'esperienza precedente. Vi è un po' maggiore lo spessore della zona ipereutectica.

XLII) Cementazione a 1100° con lo stesso gas illuminante adoperato nelle serie di esperienze precedenti, sotto la pressione atmosferica ordinaria. Nelle tre ore passarono circa sette litri di gas. Si formò un leggerissimo strato di carbonio polveroso.

La zona cementata così ottenuta è in tutto simile a quelle ottenute operando con lo stesso gas a 900° (V. Esp. XXVI) e a 1000° (V. Esp. XXXIV): ne differisce solo per lo spessore. Nel caso presente lo strato esterno eutectico ha uno spessore di circa mm. 0,3: lo strato interno ipoeutectico è spesso circa mm. 1,8. Lo spessore totale della zona carburata è dunque di 2,1 mm.

XLIII) Cementazione collo stesso gas illuminante a 1100°, sotto la pressione di 459 mm. di mercurio.

Nelle tre ore passarono circa sette litri di gas. Si formò anche qui un leggerissimo strato di carbonio polveroso.

La zona cementata è quasi del tutto uguale a quella ottenuta nell'esperienza precedente.

Le quattro serie di esperienze che abbiamo or ora descritte permettono già di stabilire alcune leggi importanti che regolano il processo della cementazione dell'acciaio: leggi che non sarebbe stato possibile dedurre dalle molte altre ricerche da prima compiute da vari sperimentatori intorno allo stesso argomento, pel

(1) V. ad es.: Bildt (St. u. E. 1902, p. 438); Arnold e M'William (ib. 1899, p. 617); Saniter (ib. 1897, p. 956); Guillet (Bull. de la Soc. des Ing. Civils. 1904).

solo fatto che in tutte le loro esperienze il fenomeno studiato non era stato ridotto alla semplicità necessaria per poter ottenere in ogni caso risultati paragonabili fra di loro; nè era stata posta cura sufficiente per definire con la necessaria precisione e per sceverare gli uni dagli altri i varî elementi — quali sono, ad esempio, la natura chimica del materiale carburante, il suo stato fisico, la temperatura, la pressione, ecc. — che influiscono sui risultati finali dell'operazione. Basti ricordare che nella maggior parte di tali ricerche (¹) le sostanze adoperate come matariale carburante o « cemento », non erano che miscele di sostanze organiche di natura assai mal definita (¹) (carbone animale, carbone di legno, ecc.) per le quali è assolutamente impossibile definire quale sia l'andamento dei fenomeni di decomposizione che si compiono alle temperature elevate alle quali ha luogo il processo della cementazione. In questa classe di ricerche debbono annoverarsi anche lavori assai recenti: basti citare i due presentati al « Meeting » dell' « Iron and Steel Institute » tenuto a Vienna nel settembre scorso (1907) (²). E alla stessa classe debbono appartenere le ricerche che hanno condotto la « American Metal Treatment Co » (³) alla scoperta di un nuovo processo di cementazione: è infatti necessario ammettere che il materiale cementante al quale tali ricerche hanno condotto (e del quale gli inventori si assicurano l'esclusiva proprietà col metodo — in verità un po' curioso — di imporre al compratore il giuramento di mantenere il segreto) sia una miscela assai complessa, e che gli autori siano giunti alla sua scoperta per una via assai lunga e contorta: poichè i risultati che noi abbiamo ottenuti adoperando i gas più semplici, sono assai superiori ai loro, tanto per ciò che riguarda il tempo necessario ad ottenere uno strato cementato di un dato spessore, quanto per la possibilità di regolare a piacere — a seconda dei risultati che si vogliono ottenere

(¹) Del resto è cosa ben nota che nella pratica della cementazione si adoperano spesso anche attualmente le miscele più bizzarre, formate da un numero incredibile di ingredienti, scelti e mescolati, di solito, senza alcun criterio preciso.

(²) L'uno di S. Scott, l'altro di C. Baincister e O. Lambert. Fra le sostanze adoperate come cementi in queste ricerche, ricorderemo il cuoio calcinato, il coke, l'antracite,.... ecc.

(³) V. l' « American Machinist » (XXXI, [1908], 263).

— la concentrazione del carbonio nei varii strati della zona cementata.

E la stessa incertezza sulla natura chimica del « cemento » è quella che rende incompleti anche i risultati di quelle poche serie di esperienze (ad es. quelle del Guillet, citate poco fa) nelle quali è stato tenuto conto con una certa esattezza della temperatura. Le stesse osservazioni si possono fare anche su tutte le ricerche compiute finora intorno alla cementazione con gas e con vapori.

Ciò posto, esponiamo in breve le principali conseguenze che possono dedursi in base ai risultati delle esperienze che abbiamo descritto. Si vedrà che tali conseguenze presentano già un notevole interesse; anche pel fatto che esse indicano vari miglioramenti e perfezionamenti da introdursi nell'applicazione pratica del processo della cementazione. Tali perfezionamenti sono già stati studiati da uno di noi su larga scala, e sono protetti da brevetti, tanto in Italia che all'estero. Le conseguenze dedotte in base ai risultati di queste prime esperienze sono confermate anche dalle al re ricerche eseguite con gli stessi e con altri gas, su altri tipi di acciai e sotto pressioni più elevate; ricerche che fra breve pubblicheremo.

Un primo fatto che le nostre esperienze pongono in luce, è che al di sotto di 780° gli acciai a bassissimo tenore di carbonio non sciolgono più questo elemento: non si « cementano ». Ciò appare evidente dall'esame dei risultati della prima serie delle nostre esperienze (dalla I alla XVIII).

Tale risultato è apparentemente in contradizione con parecchie delle osservazioni di altri sperimentatori, ed anche con quelle fatte precedentemente da uno di noi (1). Così, ad esempio il Charpy (2) studiando l'azione dell'ossido di carbonio sul ferro, osserva che al disotto di 700° l'ossido di carbonio agisce già come un « cemento » disciogliendosi nel ferro, ed afferma che tale fenomeno si verifica già in misura notevole a 560°. Ed uno di noi (loc. cit.) potè constatare la penetrazione del carbonio nel ferro, cementando a 650°-700° con una miscela di carbone e *carbonato di bario*. Questo apparente disaccordo può spiegarsi nel seguente modo:

Tanto il Charpy quanto gli altri sperimentatori che hanno con-

(1) Gazz. chim. ital. Settembre 1908.

(2) Comptes Rend. de l'Académie des Sciences, 137, (1903), pag. 120-122.

statato la carburazione del ferro a temperature inferiori a 700°, hanno adoperato come agente carburante a temperature (500°-650°) inferiori a quelle impiegate da noi (760°-780°), l'ossido di carbonio: il Charpy direttamente: gli altri indirettamente, dall'azione di miscele di carbonato di bario e carbone, agenti a temperature variabili entro limiti assai larghi, quali si ottengono negli ordinari forni industriali. Ora è noto che alle temperature inferiori ai 700°, l'equilibrio nel sistema costituito da anidride carbonica, ossido di carbonio e carbonio, ha luogo per una concentrazione molto elevata dell'anidride carbonica (89 % a 550°; 77 % a 600°; 42 % a 700°) [1]: ed è anche noto che il ferro agisce come catalizzatore per le trasformazioni di tale sistema; così che quando il ferro viene in contatto, ad una temperatura compresa fra i 550° e i 700°, con l'ossido di carbonio puro, ovvero con una miscela di ossido di carbonio ed anidride carbonica che era in equilibrio col carbonio ad una temperatura più elevata, si produce nella miscela gassosa la reazione che conduce all'equilibrio: cioè una parte dell'ossido si scinde in anidride carbonica e carbonio libero. Tale reazione è del resto dimostrata in modo evidentissimo dal fatto osservato dallo stesso Charpy: che quando l'ossido di carbonio giunge in contatto col ferro alle temperature comprese fra 550° e 715° si forma un deposito di carbonio libero. Per le temperature più elevate il fenomeno ha luogo con velocità molto minore poichè, in presenza del carbonio libero che si separa, l'equilibrio dei gas ha luogo per una concentrazione dell'anidride carbonica molto più bassa. Ora è certo che l'ossido di carbonio si diffonde facilmente nel ferro alle temperature superiori a 500°: nè può far quindi meraviglia che, allorquando le reazioni alle quali abbiamo or ora accennato avvengono nell'ossido di carbonio sciolto nel ferro, del carbonio libero si deponga nell'interno della massa metallica, la quale risulterà carburata, senza che il *carbonio* si sia — come tale — *sciolto* nel ferro ad una temperatura inferiore a 780°: fatto che sarebbe in contraddizione non solo con le nostre esperienze, ma anche con moltissime altre esperienze anteriori [2].

Nei fenomeni di carburazione del ferro per azione dell'ossido

(1) V. Boudouard, Ann. Chim. Phys (7), 24, pag. 5-85.

(2) V. p. es. le ricerche del Guillet (Bull. de la Soc. des Ing. Civ., 1904, febbr. pag. 176) nelle quali le temperature furono determinate con precisione.

di carbonio a temperatura inferiore a 780°, non si tratta dunque di una vera *cementazione:* intendendo con questa parola il fenomeno della *dissoluzione* del carbonio nel ferro β e nel ferro γ.

Un secondo fatto che risulta evidente dalla nostra prima serie di esperienze, è che la vera e propria cementazione *comincia* nettamente ai 780°: temperatura che — per un acciaio della composizione di quello impiegato da noi — corrisponde alla comparsa del ferro β. Ciò dimostra come il carbonio sia realmente solubile anche nel ferro β, mentre non le è affatto nel ferro α.

Abbiamo anche fatto notare, a proposito delle cementazioni eseguite alle temperature comprese fra 780° e 810° — con ossido di carbonio, da una parte, e con etilene, metano e carbonio solido, dall'altra — come gli strati carburati che si ottengono col primo gas differiscano notevolmente, già a queste temperature, per la concentrazione del carbonio, da quelle che si ottengono coi « cementi » del secondo gruppo. Tale fenomeno si manifesta in modo molto più evidente quando la cementazione ha luogo a temperature più elevate. In base ai risultati (esposti sopra) delle nostre esperienze eseguite con i vari gas a 900°, a 1000° e a 1100°, esso può descriversi nel seguente modo: quando si cementa un acciaio a basso tenore di carbonio, ad una temperatura compresa fra 900° a 1100° con un idrocarburo gassoso (etilene, metano, ecc.), si ottiene una zona carburata, formata da uno strato esterno di acciaio ipereutectico — più o meno spesso, a seconda che la temperatura è più o meno elevata, ed a seconda che il gas ha agito più o meno a lungo — contenente dall'1 all'1,4 % di carbonio; sotto a questo strato se ne trova un secondo, il cui spessore non supera i 0,5 mm. circa, nel quale il carbonio ha la concentrazione che corrisponde all'acciaio eutectico: 0,85 %. Infine il terzo strato, il cui spessore varia molto con la natura del cemento, è caratterizzato da un tenore di carbonio rapidamente decrescente dall'esterno verso l'interno del pezzo d'acciaio cementato.

In tutte le cementazioni eseguite con etilene o con metano la zona cementata è costituita da questi tre strati: e ciò qualunque sia la temperatura — compresa fra 900° e 1100° — alla quale ha luogo la cementazione. Col variare della temperatura varia soltanto lo spessore della zona cementata — nel senso che la cementazione è più rapida a temperatura più elevata: — ma la *strut-*

tura dello strato cementato (che abbiamo chiamato del *secondo tipo*) rimane la stessa. È facile persuadersene esaminando ad es., i fotogrammi 6 (cementazione di sette ore con etilene a 900°) e 9 (cementazione di cinque ore con etilene a 1000°).

Quando invece si cementa un acciaio a basso tenore di carbonio, ad una temperatura compreso fra 900° e 1100°, con ossido di carbonio puro, si ottiene una zona carburata assai più omogegenea (che abbiamo chiamato del *primo tipo*): in essa la concentrazione del carbonio varia uniformemente, entro limiti assai ristretti, diminuendo a poco a poco dall'esterno all'interno della massa d'acciaio cementata.

La concentrazione del carbonio nella zona cementata dipende da varii elementi: e sopra tutto dalla temperatura; dalla pressione del gas, e dalla velocità della corrente gassosa. Dimostreremo fra breve l'influenza dell'ultima condizione: quella delle due prime risulta ben chiara dalle esperienze che abbiamo descritte poco fa e precisamente nel seguente senso:

1) A parità di tutte le altre condizioni, la concentrazione del carbonio nella zona cementata è tanto *minore*, per quanto *più elevata* è la temperatura; ciò che risulta chiaramente dal confronto delle esperienze XXII (a 900° : C = 0,5 %), XXX (A 1000° : C = 0,35 %) e XXXVIII (a 1100° C = 0,18 %) (¹).

Il fatto risulta poi ancor più evidente dall'esame dei due fotogrammi 7 (cementazione con ossido di carbonio a 900°) e 10 (cementazione con ossido di carbonio a 1000°).

2) A parità di tutte le altre condizioni, la concentrazione del carbonio nella zona cementata è tanto *minore* per quanto *più bassa* è la pressione del gas. Ed anche questo fatto risulta in modo evidente dalle nostre esperienze: infatti mentre la concentrazione massima del carbonio nella zona cementata ottenuta operando a 900° con ossido di carbonio sotto la pressione di 761 mm. è del 0,5 % (V. Esp. XXII) quella della zona ottenuta operando nelle identiche condizioni, ma sotto la pressione di 461 mm. di mercurio

(¹) Ed anche prolungando la cementazione per *dieci* ore a 1100° e adoperando *nove* litri di ossido di carbonio (V. esp. XLV, riferita più avanti), non si ottiene che un tenore di carbonio massimo pari al 0,27 %: inferiore a quello che si ottiene a 1000°, cementando soltanto per *tre* ore con *cinque* soli litri di ossido di carbonio (0,35 %).

non è che del 0,3 °/₀ (XXIII). Così pure, mentre operando a 1000° sotto la pressione atmosferica ordinaria si ottiene nella zona cementata una concentrazione del carbonio pari al 0,35 °/₀ (Esp. XXX), operando nelle stesse condizioni sotto la pressione di 462 mm. di mercurio non si raggiunge che il 0,24 °/₀ di carbonio (Esp. XXXI). E a 1100°, a parità di tutte le altre condizioni, le percentuali massime del carbonio diminuiscono — col diminuire della pressione da 760 mm. di mercurio a 461 mm — dal 0,18 al 0,12 °/₀. (Esp. XXXVIII e XXXIX).

3) A parità di tutte le altre condizioni, la concentrazione del carbonio nella zona cementata si eleva quando aumenta la quantità dell'ossido di carbonio puro che nel corso della cementazione giunge a contatto coll'unità di superficie dell'acciaio che si cementa. Ciò risulta chiaramente dal confronto delle seguenti due esperienze con l'esp. XXXVIII, nella quale, operando nelle identiche condizioni, di quelle, ma facendo passare sull'acciaio soltanto *cinque* litri di ossido di carbonio, ottenemmo nella zona cementata un tenore di carbonio inferiore dovunque al 0,18 °/₀.

XLIV) Cementazione con ossido di carbonio a 1100° sotto la pressione atmosferica ordinaria. In *tre ore* facemmo passare *nove* litri di ossido di carbonio. Non si formò alcun deposito di carbonio.

Si ottenne in questo modo una zona cementata dello spessore totale di circa 4 mm. Nei suoi strati esterni il tenore di carbonio è costante per lo spessore di un millimetro, ed ha il valore del 0,3 °/₀; esso diminuisce poi lentamente verso l'interno.

XLV) Cementazione con ossido di carbonio a 1100° sotto la pressione atmosferica ordinaria. In *dieci ore* facemmo passare ancora *nove* litri di ossido di carbonio. Non si formò alcun deposito di carbonio.

La zona cementata ottenuta in questa esperienza è uguale a quella ottenuta nell'esperienza precedente. La concentrazione del carbonio nello strato esteriore è del 0,27 °/₀ L'analisi di quattro strati successivi, spessi mm. 0,75, diede i risultati riportati nella seguente tabella, e rappresentati graficamente nel diagramma qui unito (Fig. 4).

Profondità in mm.	Carbonio
0,75	0,27
1,50	0,21
2,25	0,16
3	0,11

Bisogna notare che in queste due esperienze e nell'esperienza XXXVIII, la superficie dell'acciaio cementato era sempre la stessa 60 cm².

Questi fenomeni si spiegano assai bene quando si tenga conto prima di tutto del fatto che in tutte le cementazioni eseguite con l'ossido di carbonio a temperatura superiore ad 850° C, facendo passare il gas sui pezzi d'acciaio con velocità dell'ordine di quelle impiegate da noi, non si forma alcun deposito di carbonio libero, e la superficie dei pezzi di acciaio cementato rimane perfetta-

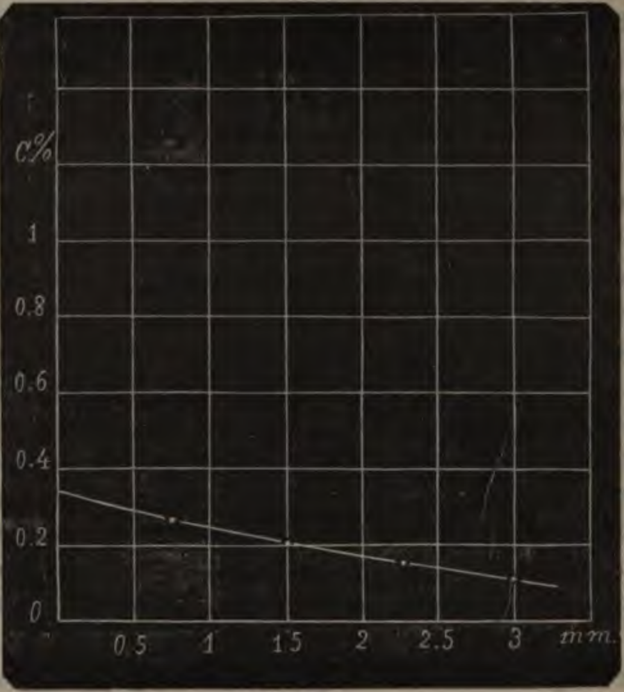


Fig. 4.

mente lucida e brillante. Ciò dimostra che il carbonio libero che si forma nella trasformazione dell'ossido di carbonio in anidride carbonica, si scioglie *tutto* nel ferro γ col quale viene a contatto. In altre parole: nelle condizioni sopra indicate la velocità con la quale si forma il carbonio libero, è inferiore a quella con la quale il carbonio stesso passa in soluzione nel ferro γ, allo stato austenite e di martensite (a seconda della temperatura).

Ciò posto è evidente che, in tali condizioni, nella equazione di equilibrio:

$$2CO \rightleftarrows CO_2 + C$$

entrerà un nuovo elemento variabile: la *concentrazione* del carbonio (che appare nel secondo membro) nella sua soluzione nel ferro γ: poichè *tutto* il carbonio che si libera, passa allo stato di soluzione.

Senza tentare nemmeno di stabilire qui dei dati quantitativi sull'influenza di tale concentrazione sulla costante di equilibrio alle varie temperature e pressioni — ciò che potremo fare soltanto più tardi, quando disporremo dei risultati sperimentali più completi che stiamo raccogliendo — è evidente che ogni aumento della concentrazione del carbonio disciolto nel ferro γ, tende a far retrocedere l'equazione scritta sopra, nel senso da destra a sinistra. — Vediamo, allora, come dovrà procedere il fenomeno della cementazione, in tutti questi casi: e consideriamo ad esempio, il caso dell'esperienza XXX: cementazione con ossido di carbonio a 1000° sotto la pressione atmosferica ordinaria — La superficie totale dell'acciaio sottoposto alla cementazione era di 60 cm², poichè in cinque ore passarono sette litri di gas, la velocità con la quale il gas veniva rinnovato per ogni cm² di superficie dell'acciaio, era di 23,3 cm³ all'ora. Ora, nel sistema $CO - CO_2 - C$, a 1000°, l'equilibrio corrisponde ad una concentrazione dell'anidride carbonica pari al 0,7 % (riferita al volume totale del gas): qualora il carbonio si separasse allo stato libero. In base a questi dati, e tenendo conto che la zona cementata che si ottiene ha uno spessore di *due* millimetri, si calcolerebbe per la concentrazione del carbonio in essa disciolto, il valore medio del 0,03 %: numero di molto inferiore a quello determinato sperimentalmente (0,35 % nello strato esterno e 0,2 % come media di tutta la zona). — Questo fatto dimostra ancora che il carbonio che si depone, sciogliendosi nel ferro agisce come ad uno stato di *maggior diluizione*, ciò che permette alla reazione scritta sopra di svolgersi maggiormente nel senso verso destra; con formazione di una maggior quantità di anidride carbonica, e, quindi, di carbonio libero. Ora per tutte le ragioni che abbiamo esposte, dobbiamo ammettere che il carbonio, il quale, per l'azione catalitica del ferro, si libera nella reazione:

$$2CO \rightleftarrows CO_2 + C$$

si sciolga negli strati esterni del ferro γ, fino a raggiungervi la concentrazione che corrisponde all'equilibrio del sistema $CO - CO_2 - C$, alla temperatura ed alla pressione alla quale si sperimenta.

Il nuovo ossido di carbonio puro che giunge a contatto con l'acciaio dovrebbe allora subire la stessa decomposizione, ma in grado minore: poichè cedendo nuovo carbonio agli strati esterni dell'acciaio, vi eleverebbe la concentrazione di questo elemento; talchè nelle nuove condizioni l'equilibrio sussisterebbe per una minor quantità di anidride carbonica, e quindi per una decomposizione meno spinta dell'ossido di carbonio. In tal caso la concentrazione del carbonio negli strati esterni dell'acciaio dovrebbe aumentare rapidamente, ed il carbonio stesso dovrebbe diffondersi negli strati sottostanti per semplice differenza di concentrazione, seguendo necessariamente le stesse leggi che regolano la diffusione del carbonio nella cementazione col carbonio solido. Ma abbiamo veduto che la distribuzione del carbonio nelle zone carburate ottenute cementando l'acciaio col carbonio solido (¹), differisce profondamente da quella che si riscontra nelle zone ottenute cementando con l'ossido di carbonio; infatti — mentre nelle prime la concentrazione del carbonio si abbassa rapidamente quando si passa dagli strati esterni a quelli a mano a mano più profondi, seguendo precisamente l'andamento che corrisponde alla diffusione di una sostanza disciolta, per « differenza di concentrazione » — negli acciaj ottenuti cementando con ossido di carbonio, la concentraziane del carbonio varia così poco dagli strati esteriori a quelli più profondi della zona carburata (V. l'esp. XLV. e il diagramma della fig. 4), che non è possibile ammettere che il carbonio si sia diffuso nella massa di ferro γ per un semplice fenomeno di dissoluzione dovuto alla differenza di concentrazione dei varî strati: nè è possibile fare a meno di ammettere che un'altra causa abbia cooperato a produrre la diffusione. Tale causa è evidentemente la penetrazione dell'ossido di carbonio gassoso nella massa dell'acciaio.

Quando la miscela gassosa di CO e CO^2, che si trova in equi-

(¹) V. p. es. l'Esp. II (fotogr. 3) e meglio ancora le ricerche su larga scala compiute da uno di noi (Gazz. chim. ital., settembre 1908).

librio ad una data temperatura col carbonio disciolto nello strato esteriore carburato dell' acciaio, giunge a contatto con l' acciaio degli strati interni, nei quali la concentrazione del carbonio è minore e con i quali non è, quindi, più in equilibrio, essa cede al loro ferro γ un po' di carbonio, aumentando il suo tenore in anidride carbonica: ciò che la porta ad ossidare di nuovo una parte del carbonio a concentrazione più elevata contenuto negli strati esteriori ..... e così via.

Talchè, in fine, l' ossido di carbonio — misto a quantità di anidride carbonica, variabili col variare delle condizioni fisiche — diffondendosi nella massa del ferro γ, non fa che *uguagliarvi* la concentrazione del carbonio; e ciò entro certi limiti, dipendenti dalle velocità relative delle varie reazioni, e dei varii fenomeni di dissoluzione del carbonio e di diffusione dei gas.

E' allora da prevedersi che tutte le cause che tendono a spostare verso destra la reazione:

$$2CO \rightleftarrows CO_2 + C$$

dovranno necessariamente elevare nel ferro γ della zona cementata, la concentrazione del carbonio corrispondente alle condizioni di equilibrio. Fra tali cause — come è ben noto — debbono sopra tutto annoverarsi l'*abbassamento* della temperatura e l'*innalzamento* della pressione; e ciò pel fatto che la nostra reazione è (nel senso or ora indicato) *esotermica* ed ha luogo con diminuzione di volume. Come abbiamo veduto poco fa, tali previsioni sono pienamente confermate dall'esperienza.

E' poi anche facile spiegare, in base a quanto abbiamo detto or ora, il fatto (del quale abbiamo dato poco fa la prova sperimentale) che la concentrazione del carbonio nella zona cementata aumenta — rimanendo costanti tutte le altre condizioni — quando si fa crescere la quantità di ossido di carbonio che viene a contatto, nell'unità di tempo, con una data superficie di acciaio. Infatti in questo caso pur rimanendo costanti (a causa della costanza della temperatura e della pressione) tanto la velocità di penetrazione del carbonio per soluzione nel ferro γ, quanto quella della diffusione dell'ossido di carbonio nella massa metallica — la concentrazione dell'ossido di carbonio (più rapidamente rinnovato) risulta superiore,

è quindi più elevata la quantità del carbonio che si depone nello strato cementato, di uguale spessore (¹).

E' opportuno far di nuovo notare qui, che l'ossido di carbonio che adoperammo nelle nostre esperienze era molto puro (99,8 % CO e 0,2 % N) e del tutto esente di anidride carbonica: ciò che appare — in base a quanto abbiamo detto or ora — condizione assolutamente necessaria per ottenere risultati attendibili, in questa classe di esperienze.

Queste semplici osservazioni sul modo speciale di comportarsi dell'ossido di carbonio nella sua azione come "cemento„ hanno già condotto a varie applicazioni pratiche. Ognuno capisce, infatti, l'importanza, di poter ottenere una zona cementata nella quale la concentrazione del carbonio abbia un valore determinato qualsiasi: talchè possa — ad esempio — evitarsi nei pezzi cementati lo strato esteriore fortemente carburato, il quale, nelle cementazioni eseguite con i metodi ordinarî costituisce un grave inconveniente; a causa della sua fragilità, (sopra tutto quando si tratti di certi acciai speciali: quali, ad es., vari acciai al cromo). In pratica si ottiene la concentrazione del carbonio voluta, facendo opportunamente variare — secondo i criterî esposti poco fa — la temperatura alla quale si fa la cementazione, la pressione dell'ossido di carbonio, e la velocità con la quale si fa passare il gas nelle camere di cementazione. Quando si debbano ottenere strati cementati a tenore di carbonio piuttosto elevato, si è trovato opportuno — in base ai risultati di una serie di esperienze eseguite su larga scala — mescolare all'ossido di carbonio quantità variabili (generalmente piccole)

(¹) Osserviamo a questo proposito come possa spiegarsi facilmente l'osservazione erronea dello Charpy (C. R. 137 - p. 120-122 — 1903), secondo la quale la velocità con cui l'ossido di carbonio cementa l'acciajo, non aumenterebbe, ma piuttosto diminuirebbe col crescere della temperatura al di sopra dei 900° C.

Lo Charpy, infatti, cementava del filo di ferro di piccolo diametro, nel quale la cementazione giungeva ben presto al centro: raggiunta allora la concentrazione massima del carbonio, corrispondente all'equilibrio nel sistema gassoso per le speciali condizioni di ciascuna esperienza, è naturale che la concentrazione — rimanendo costanti tutte le condizioni — in un tempo determinato non raggiungesse valori più elevati. Ora abbiamo veduto che quella concentrazione massima non cresce, ma diminuisce con l'elevarsi della temperatura. Le nostre esperienze, nelle quali abbiamo determinato direttamente la *profondità* della cementazione, dimostrano chiaramente che questa *cresce* con l'elevarsi della temperatura.

di idrocarburi. Non è quì il luogo di descrivere questi processi industriali nei loro particolari (forni, preparazione e rigenerazione dell'ossido di carbonio,... ecc.).

Facciamo ancora qualche breve osservazione intorno alle cementazioni eseguite con etilene e con metano, puri.

Un primo fenomeno (in parte già ben noto) che risulta subito evidente è la forte influenza della temperatura sulla velocità della cementazione. Tale influenza si manifesta — come abbiamo già prima fatto notare — tanto nelle cementazioni eseguite con etilene o metano, quanto in quelle eseguite con ossido di carbonio. Ma — mentre in quest'ultime, l'aumento di profondità della cementazione dovuto all'innalzamento della temperatura, era accompagnato da una diminuzione della concentrazione del carbonio nella zona cementata — nelle cementazioni con etilene o metano, la zona cementata che si ottiene in un dato tempo, pur aumentando anch'essa notevolmente di spessore coll'innalzarsi della temperatura (e rimanendo costanti le altre condizioni), conserva all'incirca la stessa concentrazione e la stessa *distribuzione* del carbonio nei suoi tre strati caratteristici, dei quali abbiamo già parlato. Quanto all'influenza della pressione, essa appare — dalle esperienze che abbiamo descritte prima — assai meno nettamente definita nelle cementazioni con etilene e con metano, che non in quelle eseguite con ossido di carbonio. In generale si può dire che alle temperature inferiori ai 1000° (800°-900°-950°) la profondità dello strato cementato cresce regolarmente — rimanendo costanti tutte le altre condizioni — col crescere della pressione (V. Esp. XIX-XX-XXI; XXIV-XXV; XXVIII-XXIX;): mentre per le temperature più elevate (1000°-1100°) tale fenomeno non si verifica più regolarmente [1].

Presentano poi un certo interesse i risultati di alcune esperienze dirette a determinare l'influenza sulla profondità della cementazione della quantità di etilene passato in un dato tempo sopra

[1] L'esperienza ci ha però, già dimostrato che operando sotto pressioni più elevate si osservano relazioni molto più regolari fra la pressione e la profondità di cementazione.

Del resto, ricerche su grande scala hanno dimostrato che il massimo vantaggio che si può ricavare dall'uso di pressioni elevate, lo si ottiene operando a temperature non molto alte (900°-950°): e ciò sopra tutto quando si adopera come cemento l'ossido di carbonio, od una miscela gassosa che ne contenga.

una data superficie di acciaio. Descriviamo brevemente le tre esperienze coi loro risultati:

XLVI) Cementazione con etilene a 1100° sotto la pressione ordinaria. Passò in tre ore *un* solo litro di etilene. Si formò un debole deposito di carbonio.

Si ottenne una zona cementata identica a quella che si ottiene quando si cementa a 1100° con carbonio solido (1); lo strato esteriore contiene il 0,9 °/₀ di carbonio, e la concentrazione di questo diminuisce a mano a mano che si passa agli strati più profondi: da prima rapidamente, poi più lentamente.

XLVII) Cementazione con etilene a 1100°, sotto la pressione ordinaria. In tre ore si fecero passare *quindici* litri di etilene. Si formò un deposito abbondantissimo di carbonio polveroso.

La zona cementata ottenuta in questa esperienza ha struttura analoga, ma è assai più profonda di quella ottenuta nella esperienza XXXVI, eseguita in condizioni analoghe, ma facendo passare soltanto cinque litri di etilene. Lo stato esterno ipereutectico ha qui lo spessore di oltre 2,5 mm.: in esso il tenore di carbonio non varia, dall'esterno all'interno, che dall'1,5 °/₀ all'1,3 °/₀. Lo strato eutectico è spesso circa 0,4 mm. Lo strato ipoeutectico ha una spessore di circa 1,5 mm. Lo spessore totale della zona cementata è dunque di circa mm. 4,5.

XLVIII). Cementazione con etilene a 1100°, sotto la pressione ordinaria. L'esperienza durò *dieci ore*, durante le quali passarono *undici* litri di etilene. Si formò un abbondantissimo deposito di carbonio polveroso.

Nel cilindretto d'acciaio — del diametro di circa 10 mm. — la concentrazione del carbonio superava in ogni punto, dopo la cementazione, il valore dell'acciaio eutectico, variando assai poco dalla superficie — dove raggiungeva un massimo di 1,5 °/₀ — al centro - dove aveva il valore minimo dell' 1,3 °/₀.

Queste ultime esperienze pongono meglio in evidenza quanto risultava già dalle esperienze precedenti (sopra tutto le XXVIII —

(1) L'andamento della concentrazione del carbonio nelle zone ottenute cementando con cemento solido è perfettamente conosciuto per le molte ricerche già fatte in proposito da vari sperimentatori

Ci accertammo, però, direttamente dell'identità, mediante il confronto con la zona ottenuta cementando a 1100° con carbone di legna lavato, alcune barrette dello stesso acciaio dolce che adoperammo in tutte le nostre esperienze,

XXXII — XXXVI e XL) e sopra tutto dall'esame del fotogramma 9, e del diagramma della figura 3: cioè che le zone cementate ottenute alle temperature superiori a 900° mediante gli idrocarburi gassosi — quali l'etilene o il metano — sono caratterizzate da una zona esterna ipereutectica (più o meno profonda, a seconda della maggiore o minore quantità di gas adoperato) in tutto lo spessore della quale la concentrazione del carbonio varia assai poco. Questo fatto basterebbe già da solo (per ragioni analoghe a quelle che abbiamo già esposte a proposito delle cementazioni con ossido di carbonio) a far ritenere assai poco probabile che la penetrazione del carbonio possa in questi casi attribuirsi ad una semplice diffusione dovuta alle differenze di concentrazione della sua soluzione nel ferro γ: in altre parole, alla semplice dissoluzione nel ferro γ, del carbonio solido che si depone sull'acciaio in seguito alla decomposizione dell'etilene. Ma tale ipotesi diventa poi ancor più improbabile quando si osservi che aumentando la quantità del gas agente come cemento, pur mantenendo costanti tutte le altre condizioni (pressione, temperatura, durata della cementazione, . . . ecc.) (V. Esp. XLVI — XXXVI e XLVII), la profondità della zona cementata — e sopra tutto quella dello strato ipereutectico — aumenta di molto. Mentre allorchè si riduce al minino la quantità del gas che passa sull'acciaio, facendo però in modo che si formi ancora nn sensibile deposito di carbonio — così da ridurre al minimo l'azione del gas, e da conservare quella del carbonio solido nelle stesse condizioni in cui si forma in tutte le altre cementazioni precedenti eseguite con etilene — si ottiene una zona cementata identica a quelle che si formano quando si adopera come cemento il carbone solido puro. E infine, quando si cementa con etilene in condizioni tali che *non* si formi alcun deposito di carbonio solido, si ottengono zone cementate appartenenti nettamente al nostro *primo* tipo e perfettamente simili a quelle che si ottengono con l'ossido di carbonio: ciò che risulta chiaramente dalle nostre esperienze XI — XII e XIII.

Tutto ciò dimostra chiaramente che la diffusione del carbonio nell'acciaio, nelle esperienze eseguite con idrocarburi gassosi, è dovuta in gran parte alla penetrazione del gas come tale. Ciò che, naturalmente, non può affatto condurre ad escludere l'azione cementante del carbonio solido che si depone: che anzi è necessario

ammettere che questa continui a compiersi, sommandosi a quella del gas.

La complessità delle reazioni di decomposizione di questi idrocarburi rende impossibile, per ora, il determinare le leggi che regolano l'andamento della cementazione, in modo analogo a quanto abbiamo fatto per l'ossido di carbonio, la cui decomposizione si compie secondo una equazione molto semplice, soggetta a leggi ben conosciute (1).

Quanto alle cementazioni eseguite col gas illuminante, di cui abbiamo indicata da principio la composizione, il loro interesse deriva sopratutto dal confronto coi risultati delle cementazioni eseguite con lo stesso gas, a pressioni più elevate e con acciaj a tenore di carbonio più alto: risultati che fra breve pubblicheremo.

Possiamo però fin d'ora osservare che le zone cementate ottenute con esso si presentano con caratteri intermedi fra quelle ottenute coll'ossido di carbonio puro, e quelle ottenute con gli idrocarburi puri: ciò che corrisponde bene con quanto si potrebbe prevedere in base alla composizione del gas illuminante da noi adoperato. In esso, infatti, l'ossido di carbonio deve agire come sotto una pressione inferiore alla pressione atmosferica ordinaria: in rapporto con la sua diluizione nella massa totale del gas (10-12 %), mentre deve avere un'azione carburante maggiore, per la presenza degli idrocarburi (circa 35 % in totale).

Abbiamo già detto che lo scopo principale delle nostre ricerche era soltanto quello di determinare con precisione l'andamento del processo della cementazione quando si operi in condizioni diverse, sempre ben definite, e procedendo sistematicamente dai casi più semplici ai più complessi; nè da questa prima serie di esperienze — che pure definiscono bene l'andamento della cementazione nei vari casi studiati, analizzandola nei suoi elementi — vogliamo per ora trarre quelle deduzioni di indole generale, che ci

(1) A temperature non molto elevate (800°-900°), l'azione carburante dell'etilene è più intensa che quella del metano (V. le Esp. XIX e XXIV): ciò che probabilmente è dovuto ad una differenza nel processo della decomposizione dei due gas in quelle condizioni. Tale differenza scompare — però — alle temperature superiori ai 900°.

riserbiamo di fare soltanto allorchè avremo raccolto un insieme di risultati sperimentali assai più vasto e meglio coordinato.

Ciò non ostante ci pare che già questa prima serie di esperienze ponga sotto una luce più chiara una questione da lungo tempo discussa: se cioè, il fenomeno della cementazione dell'acciaio sia dovuto soltanto alla diffusione dei gas carburanti nella massa metallica; ovvero soltanto alla dissoluzione del carbonio solido nel ferro γ, e alla sua penetrazione nella massa metallica per semplice differenza di concentrazione della soluzione solida. A noi pare che le nostre esperienze dimostrino molto chiaramente che tutti e due i fenomeni possono verificarsi: e che, per di più, nella maggior parte dei casi pratici — nei quali non si adopera, di solito, nè l'ossido di carbonio puro (pel quale ha luogo soltanto la diffusione del gas), nè il carbonio puro (pel quale non può aver luogo che il secondo fenomeno) — i due processi si compiono contemporaneamente, sommando i loro effetti.

La presente memoria era già in parte stampata, quando ne venne fatto di leggere un lavoro « Sulla cementazione con gas o vapori carburanti » pubblicato da R. Bruch, fin dal 1906, nella rivista « Metallurgie ». È questa la ragione per la quale non abbiamo citato fin da principio tale lavoro insieme agli altri che abbiamo ricordati; coi quali può bene unirsi, sopra tutto per le conclusioni alle quali ha condotto. Su questo lavoro crediamo, però, oportuno aggiungere qualche osservazione.

Lasciando da parte le esperienze che l'autore ha eseguito con un gas illuminante di composizione del tutto indeterminata, e con vapori di petrolio (esperienze che — per quanto abbiamo ripetuto più volte nelle pagine precedenti — non potevano condurre ad alcuna conclusione sull'andamento della cementazione, e rientrano nella categoria di tutte le altre) crediamo utile far notare un grosso errore ed una inesattezza, che costituiscono l'altra parte del lavoro:

1) L'autore, dalle sue ricerche, conchiude che l'ossido di carbonio non agisce affatto come cemento. Ora abbiamo veduto che le nostre esperienze — eseguite in condizioni perfettamente definite, con ossido di carbonio la cui purezza era stata controllata mediante l'analisi — conducono a conclusioni perfettamente opposte: chè

anzi, ci hanno permesso di stabilire in qual modo il fenomeno si compia, e per qual ragione il suo andamento sia diverso da quello delle cementazioni eseguite con altri gas o con carbonio puro. Nè ci pare che le nostre esperienze possano lasciare alcun dubbio in proposito, poichè i risultati delle nostre analisi (sempre eseguite in doppio, e quindi ben sicure), sono confermati in modo ancor più evidente dalle microfotografie qui unite. E poichè il Bruch ha per l'appunto sperimentato in condizioni molto simili alle nostre, non possiamo spiegare i suoi risultati, se non ammettendo che egli abbia adoperato ossido di carbonio impuro (forse per anidride carbonica), ovvero abbia operato in un apparecchio ad imperfetta tenuta di gas.

2) Quanto alle esperienze eseguite con l'acetilene, la proprietà di questo gas di decomporsi con grande velocità alle temperature elevate, mettendo in libertà una grande quantità di carbonio (proprietà per la quale appunto lo abbiamo escluso dalle nostre esperienze), spiega perfettamente come il Bruch abbia ottenuto in tali condizioni delle zone cementate nelle quali la concentrazione del carbonio diminuisce rapidamente dall'esterno all'interno, come nelle zone ottenute cementando con carbone puro. Ma non è esatto il dedurre da ciò che la cementazione procede *in ogni caso* soltanto per differenza di concentrazione dall'esterno all'interno. Le nostre esperienze dimostrano evidentemente che questo fatto, che il Bruch enuncia come generale, non si verifica nè pel metano, nè per l'etilene, nè per l'ossido di carbonio; e nemmeno per miscele di questi gas. Abbiamo, infatti dimostrato che in tutti questi casi le differenze di concentrazione di vari strati contigui sono troppo piccole (talora addirittura nulle) per poterle ritenere causa unica della penetrazione del carbonio: e le zone cementate che si ottengono sono profondamente diverse da quelle che si ottengono (necessariamente per semplice differenza di concentrazione) cementando con carbonio puro.

Sugli altri risultati del Bruch non ci fermiamo: essi riconfermano semplicemente l'infuenza — da lungo tempo conosciuta — della temperatura sulla velocità di cementazione.

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

Sull'impiego di depositi metallici in metallografia.

Nota II di F. GIOLITTI.

In una nota preliminare, pubblicata nel fascicolo di Agosto del 1906 della « Gazzetta Chimica Italiana », accennai ad un metodo di « attacco » dei preparati metallografici, consistente nel produrre, sulla sezione metallica che si esamina, un deposito elettrolitico di un metallo scelto opportunamente: sia che tale deposito si formi direttamente per la differenza della forza elettromotrice di dissoluzione dei vari costituenti, sia che a produrlo concorra una forza elettromotrice esterna.

In questo intervallo di tempo ebbi occasione di applicare assai spesso tale metodo, nel frequente uso che ebbi a fare della metallografia per lo studio di varii problemi pratici: e sopra tutto mi valsi di questo metodo per giudicare (secondo i criteri ai quali accennai nella nota sopra citata) della eterogeneità della concentrazione del carbonio nella martensite. Ma mi è mancato finora il tempo di coordinare i risultati delle mie esperienze, per farli conoscere sotto forma di regole semplici e ben definite, tali da poter essere applicate vantaggiosamente nella pratica, anche da chi si serve per la prima volta di questo metodo.

In attesa di poter fare questo lavoro di coordinazione — che deve sopra tutto riferirsi alle determinazioni metallografiche quantitative — credo opportuno far conoscere intanto l'applicazione del metodo in questione, allo studio qualitativo di una vasta classe di costituenti delle leghe metalliche, la cui grande importanza è ben conosciuta: le soluzioni solide.

E' noto che in molti casi l'andamento delle curve di raffreddamento di una lega metallica non fornisce indicazioni abbastanza nette da permettere di decidere se nella solidificazione della lega stessa cristallizzi un composto definito od una soluzione solida. E tale distinzione è ancor più difficile nei casi pratici — sempre complicati — nei quali non si può certamente ricorrere alla determinazione delle curve di raffreddamento. Nè l'esame microscopico, applicato coi soliti metodi di attacco, può fornire (se non in qualche caso speciale) indicazioni precise su questo punto.

Tuttavia la struttura delle soluzioni solide presenta quasi

sempre un carattere specifico ben definito, che — posto opportunamente in evidenza — permette di distinguere con certezza una soluzione solida da un composto definito. Tale carattere — che il metodo di cui mi occupo permette appunto di porre facilmente in evidenza — è la differenza di concentrazione nei varii punti dei cristalli formati da una soluzione solida.

E' noto che la composizione — o meglio la *concentrazione* rispetto ad uno dei costituenti — dei cristalli misti che si separano per raffreddamento da una miscela fusa, varia gradualmente dall'inizio alla fine della cristallizzazione; seguendo un certo tratto della così detta « curva di fine di cristallizzazione » nel diagramma « concentrazione-temperatura » del sistema studiato.

Ora, nel caso ideale in cui gli elementi del diagramma debbono rappresentare veri stati di equilibrio, la concentrazione delle parti dei cristalli misti già formate, deve mutare a poco a poco col procedere della solidificazione, in modo da mantenersi ad ogni istante uguale a quella delle parti dei cristalli che si formano nell'istante medesimo: poichè queste ultime hanno appunto la composizione che corrisponde alle condizioni di equilibrio col liquido dal quale si separano.

Tale variazione di composizione consiste nella « migrazione » di uno dei componenti della soluzione solida dall'interno del cristallo all'esterno, e al liquido che lo circonda: ed è cosa conosciuta che tali « migrazioni » si compiono con estrema lentezza in seno alle sostanze solide.

Ed infatti, nella massima parte dei casi, l'andamento delle curve di raffreddamento dimostra che le curve dei diagrammi « concentrazione-temperatura » sono ben raramente curve di equilibrio completo, corrispondenti al continuo uguagliamento della concentrazione della soluzione solida che si sta separando dal liquido. In generale -- se non si raffredda il sistema con una estrema lentezza, quale in pratica non si può quasi mai raggiungere — l'uguagliamento della concentrazione fra le porzioni della soluzione solida che si sono solidificate successivamente, non ha luogo se non in minima misura: talchè nel sistema completamente solidificato, la composizione dei cristalli misti varia *gradualmente* dal centro (nucleo) alla periferia.

Consideriamo, ora, il caso di una lega binaria contenente cri-

stalli misti (« soluzione solida ») dei due metalli, o di uno di essi e di un suo composto col secondo metallo. Se immergiamo una superficie levigata di tale lega in una soluzione acquosa contenente, ad una data concentrazione, l'ione del più elettronegativo (o più « nobile ») dei due costituenti, si stabiliranno — come è ben noto — delle differenze di potenziale fra i vari punti della sezione, nel senso che le varie « aree » della sezione stessa risultano tanto più elettronegative, quanto più elevata vi è la concentrazione del metallo più nobile. Talchè i cationi della soluzione precipiteranno allo stato metallico sui vari punti della sezione della lega, con una velocità tanto maggiore, quanto più vi è elevata la concentrazione del metallo più elettronegativo.

Facendo opportunamente variare, per tentativi, la concentrazione della soluzione e la durata dell'immersione — o, meglio ancora, seguendo col microscopio i fenomeni che si compiono sulla superficie metallica levigata — si giunge facilmente a porre in evidenza le variazioni *graduali* e *continue* dell'entità del deposito metallico nell'interno dell'area occupata dalla sezione dei cristalli misti: variazioni che corrispondono alle differenze di concentrazione del metallo più nobile nella massa dei cristalli misti, e che permettono, non solo di riconoscere subito che il costituente nel quale esse si verificano è una soluzione solida, ma anche di giudicare dell'entità e della distribuzione della eterogeneità di concentrazione della soluzione solida.

Qualora poi si immerga nella stessa soluzione nella quale è immersa la lega un elettrodo formato dal più elettronegativo dei due metalli costituenti la soluzione solida, e si stabilisca fra esso e la lega una differenza di potenziale che si possa far variare in modo continuo, si può giungere a determinare la concentrazione del metallo più nobile nei vari punti dei cristalli misti, sui quali si forma successivamente il deposito metallico.

Lo stesso risultato quantitativo si può ottenere ponendo in comunicazione elettrica la lega con una amalgama del metallo più nobile (o di un altro metallo ancor più elettronegativo di esso) — immersa anch'essa nella stessa soluzione —; diluendo a poco a poco l'amalgama con quantità determinate di mercurio puro, e osservando la formazione del deposito metallico nei vari punti della sezione dei cristalli misti.

Riservandomi — come ho già detto — di portare più tardi degli esempi dell'applicazione di questi metodi quantitativi (interessanti sopra tutto nello studio degli acciaj speciali), riferisco qui qualche esempio per mostrare i risultati che si possono ottenere dall'applicazione qualitativa del metodo stesso, per caratterizzare una soluzione solida, e riconoscere in essa le variazioni di concentrazione.

Il fotogramma 1 della tavola qui unita rappresenta (con un ingrandimento di 250 diam.) la sezione di un bronzo al 16,2 % di rame (raffreddato in *due ore* da 1000° a 500°), levigata semplicemente coll'ossido di cromo, e lasciata per alcuni giorni al contatto dell'aria. In queste condizioni le sezioni del costituente α appaiono di un color giallo-oro, perfettamente omogeneo (che nella fotografia risulta, naturalmente, assai più scuro): nè dal loro aspetto potremmo decidere se il costituente α sia una soluzione solida od un composto definito. In questo caso speciale, l'andamento delle curve di raffreddamento ci permette di affermare che si tratta di una soluzione solida (Rame — Cu_4Sn).

Se ora immergiamo per 12-15 secondi la superficie della lega, ben pulita, in una soluzione acquosa al 10 % di solfato di rame puro, ed esaminiamo di nuovo al microscopio la sezione stessa, dopo averla semplicemente lavata con acqua e seccata in una corrente d'aria, scorgeremo, nel centro dei lobi formati dalle sezioni dei cristalli misti α, delle macchie rosse (formate da un deposito di rame metallico), la cui intensità (corrispondente allo spessore dello strato di rame) va diminuendo gradualmente dal centro alla periferia, non raggiungendo mai — in questo caso speciale — l'orlo esterno dei lobi del costituente α.

Il fotogramma 2 dell'unita tavola, riproduce appunto (ancora coll'ingrandimento di 250 diametri) una microfotografia della sezione metallica così trattata. In essa i nuclei rossi appaiono — naturalmente — assai meno evidenti che non nell'originale, sul fondo giallo degli orli delle sezioni dei cristalli misti che rimangono ancora scoperti; poichè la differenza di colore (giallo-rosso) è sostituita qui da un semplice chiaro-scuro. Ciò non ostante, anche nella fotografia si vede bene, al centro dei lobi del costituente α, l'ombra scura, « sfumata » agli orli, dovuta al deposito di rame: ed è anche chiaro che tale « ombra » non raggiunge l'orlo dei lobi.

Se ora si ripete più volte lo stesso trattamento, prolungando ogni volta di più la durata dell'immersione nella soluzione di solfato di rame, si vedrà il deposito rosso di rame (l' « ombra » della nostra fotografia) estendersi sempre di più, fino a coprire intieramente i lobi gialli.

Questi fatti dimostrano chiaramente — in base a quanto abbiamo detto poco fa — che il costituente α delle leghe di rame e stagno è una vera soluzione solida, nella quale il componente più elettronegativo (in questo caso — per quanto risulta chiaramente dal diagramma di equilibrio — il rame) si trova ad una concentrazione assai più elevata nel centro che non alla periferia dei singoli cristalli misti.

Se, invece, immergiamo — ad esempio — nella stessa soluzione di solfato di rame, la sezione levigata di un bronzo al 35,7 % di stagno — costituito dai cristalli del composto Cu_4Sn, accanto a quelli del composto Cu_3Sn (in parte disgregati a causa della parziale trasformazione in Cu_4Sn) [1], osserviamo dei fenomeni assai diversi. Nei primi istanti non si forma alcun deposito metallico: ma quando comincia a deporsi il rame, esso si forma contemporaneamente su tutti i punti delle sezioni dei cristalli del composto Cu_4Sn, raggiungendone esattamente gli orli in ogni punto.

Ciò appare evidente nel fotogramma 3, il quale riproduce, con un ingrandimento di 250 diametri, una sezione del bronzo al 35,7 % di stagno, (levigata coll'ossido di cromo), in un punto della linea di separazione fra la parte che è stata immersa nella soluzione di solfato di rame, e la parte che non è giunta in contatto con tale soluzione. Si vede assai bene come, nella metà piú bassa, il rame si sia deposto su tutta la superficie occupata dalla sezione dei cristalli, marcandone nettamente gli orli, dei quali appare la continuazione (se bene meno distinta) nella metà superiore del fotogramma.

Prolungando la durata dell'immersione, il deposito di rame diventa sempre più spesso, ma conserva sempre gli stessi contorni ben definiti — corrispondenti (come si vede chiaramente nel fotogramma) a quelli dei cristalli sui quali si è formato.

(1) Poichè la composizione di questa lega corrisponde a un punto della curva di separazione di Cu_3Sn (da una soluzione solida); e tale curva « copre » il massimo della curva di separazione del composto Cu_4Sn.

Un altro esempio, anche più evidente, dello stesso fatto, è offerto dal fotogramma 4. Esso riproduce la microfotografia (con 250 diam. di ingrandimento) della sezione — levigata all'ossido di cromo — di un bronzo al 78 % di stagno, immerso per circa tre secondi in una soluzione acquosa di solfato di rame. Il fotogramma riproduce anche qui un punto della linea di separazione fra la parte della sezione che è stata immersa nel solfato di rame (metà inferiore del fotogramma) e quella che ne è rimasta fuori (metà superiore). In quest'ultima parte del fotogramma si vedono — alternate colle masse di eutectico (Cu — Cu Sn) — le sezioni di grossi cristalli la cui parte interna (nucleo) è di color violaceo, mentre, gli orli sono bianchi. Tale differenza appare poco evidente nella riproduzione della microfotografia: ma, osservando con un po' d'attenzione, si vede facilmente — anche nella metà superiore del fotogramma — l'«ombra» della parte centrale dei grandi cristalli.

Per decidere, ora, della costituzione dei grandi cristalli, basta osservare la metà inferiore del fotogramma: quella che riproduce un tratto della sezione che è stato immerso nella soluzione di solfato di rame. Il fatto che il deposito di rame si è formato soltanto sulla parte violacea delle sezioni dei cristalli, coprendola totalmente (in modo tale che gli orli della pellicola di rame riproducono esattamente gli orli del nucleo violaceo) e lasciando scoperto l'orlo bianco dei cristalli, dimostra che il nucleo violetto e gli orli bianchi sono formati da due diversi composti definiti, il primo dei quali è più elettronegativo del secondo.

Ed infatti, dallo studio completo del sistema rame-stagno, risulta con certezza — com'è ben noto — che i cristalli contenuti in quel bronzo sono formati dal composto violaceo Cu_3Sn, trasformato alla periferia (dove ha reagito verso i 400°, col liquido ricco di stagno) nel composto bianco Cu Sn.

Roma, Istituto Chimico della R. Università

Sulla pretesa fermentazione ammoniacale della cianamide.

Nota di C. ULPIANI.

In due memorie pubblicate nel Centr. f. Bact Abth. II° (Febbraio 1905) il Löhnis dietro una lunga serie di ricerche sperimentali ha sostenuto l'idea, che la calciocianamide fosse ammonizzata nel terreno agrario per opera di speciali batteri, che egli ha isolato e descritto. Tali lavori furono subito confermati da S. F. Ashby ([1]) e dal Behrens ([2]); in seguito il Perotti ([3]) e più recentemente il Kappen ([4]) pur muovendo obbiezioni alla tecnica dei Löhnis e seguendo altri indirizzi sperimentali giunsero alle medesime conclusioni.

In una comunicazione preliminare sull'argomento da me fatta alla Società Chimica di Roma fin dal marzo 1906 ([5]) io avevo concluso per la infermentiscibilità della calciocianamide e sostenuta l'idea, che « la calciocianamide, prodotto per sè inattaccabile dai batteri, dovesse nel terreno subire necessariamente una trasformazione dando origine per via puramente chimica a qualche altro prodotto fermentiscibile e quindi capace di essere mineralizzato in carbonato d'ammonio »; ciononostante tutti gli sperimentatori fino ad oggi hanno accettato incondizionatamente la spiegazione data dal Löhnis intorno alla ammonizzazione della cianamide: solo lo Stutzer ([6]), pur riconoscendo col Behrens, che i batteri intervengano nel fenomeno, ammette che la cianamide possa per azione dell'anidride carbonica ossia per via chimica essere trasformata in carbonato d'ammonio non dando però alcuna dimostrazione sperimentale di questa sua asserzione.

Poichè ora il Löhnis in collaborazione col Sabaschnikoff (Centr. f. Bact. 25 gennaio 1908) ritorna sull'argomento e commenta le obbiezioni di Stutzer, Perotti, Kappen, e le mie vedute colle parole « irrige Behauptung » « Irrtum » « lediglich auf unrichtige Interpretation fehlerhaft angelegter Versuche basierten Einspruch » « irrige Ansicht der italienischen Forscher » credo anch'io necessario ritornare sull'argomento.

Il metodo seguito dal Löhnis nelle sue ricerche è il seguente. Egli prepara un certo numero di bevutine contenenti esattamente:

Kalkstickstoff. . .	gr.	0,100	(N = gr. 0,0171)
K^2HPO^4	»	0,025	
glucosio.	»	0,005	
asparagina	»	0,005	
terra	»	5,000	
estratto di terra .	»	50,000	

Le bevutine vengono sterilizzate cinque volte: una parte di esse è lasciata sterile, mentre le altre vengono innestate con terreno. Dopo 3-6 settimane di fermentazione si fanno determinazioni di ammoniaca impiegando magnesia usta, tanto nelle bevutine lasciate sterili, quanto in quelle innestate: le bevutine sterili danno in media gr. 0,00042 di azoto ammoniacale; le bevutine innestate (cito ad esempio l'esperienza 6 novembre 1903) invece gr. 0,00873, quindi di fronte alle sterili si è avuto nelle bevutine in fermentazione un aumento di mgr. 8,31 (gr. 0,00831). Contemporaneamente si fanno determinazioni di N totale (Metodo Kjeldahl Wilfarth) tanto nelle bevutine sterili che nelle innestate: la differenza (0,02442 — 0,02147 = 0,00295) è considerata come azoto ammoniacale evaporatosi nelle 6 settimane e viene aggiunta ai 0,00831 sopradetti: quindi in totalità in questa esperienza si sono prodotti (0,00831 + 0,00295) ossia 0,01126 di azoto ammoniacale per azione batterica, ossia si è trasformata in ammoniaca il 65,83 % dell'azoto cianamidico impiegato.

Contro questi metodi di ricerca possono essere sollevate gravi obbiezioni.

In primo luogo il Löhnis ammette, che tutto l'azoto contenuto nel concime sia azoto cianamidico, il che doveva essere dimostrato. E' molto probabile, che il Kalkstickstoff, appena preparato, contenga una sola sostanza azotata, la calciocianamide: però questa sostanza come verrà in seguito dimostrato coi maggiori dettagli subisce col tempo un'evoluzione lenta ma continua. Io ho attualmente in una camera del mio laboratorio un sacco di Kalkstickstoff, ricevuto nel 1906, e che allora conteneva il 18 % di azoto; oggi esso contiene il 13,16 % di azoto e il 4,42 % di azoto cianamidico, ossia contiene per 100 di azoto totale il 66,43 di azoto non cianamidico. Se per caso il Löhnis avesse lavorato con un tale materiale, le sue conclusioni non avrebbero alcuna base; infatti avendo impiegato un Kalkstickstoff contenente per 100 di azoto il 66,43 di azoto non

cianamidico, e trovando alla fine della fermentazione che su 100 parti di azoto impiegato soltanto parti 65,83 si sono trasformati in ammoniaca, egli non può logicamente dedurre, che l'ammoniaca trovata si sia formata per fermentazione della calciocianamide: è più ovvio ammettere che il 65,83 % di azoto ammoniacale trovato derivi invece dal 66,43 % di azoto non cianamidico, preesistente nel Kalkstickstoff impiegato.

Ancora più grave è la seconda obbiezione che già il Perotti (7) e il Kappen (8) hanno mosso alla tecnica del Löhnis. Da oltre mezzo secolo per opera di tutti i chimici, che si sono occupati della cianamide si sa, che questa sostanza riscaldata sopra il suo punto di fusione (40°) tende con estrema facilità a polimerizzarsi in dicianodiamide. Ora il Löhnis sterilizza a 100° per ben cinque volte i suoi sostrati senza punto preoccuparsi di questa trasformazione. In breve, se si prendono soluzioni al 2 ‰ di Kalkstickstoff (proporzione usata dal Löhnis nelle sue esperienze) e si sterilizzano a 100° nella stufa di Koch per cinque volte esse non mostrano più alcuna traccia di cianamide ai reattivi sensibilissimi che possediamo per questa sostanza (nitrato d'argento ammoniacale, acetato di rame ecc.). Se si tiene una soluzione contenente il 2 ‰ di Kalkstickstoff per due ore e mezzo in stufa di Koch ogni traccia di cianamide scompare dal liquido. Anche soluzioni molto più concentrate, quali si ottengono da 100 gr. di Kalkstickstoff, spappolati in un litro d'acqua, tenuti nella stufa di Koch, non danno più reazione di cianamide dopo 5-6 ore. Con tutta probabilità quindi mai il Löhnis nelle sue numerose esperienze ha posto i suoi batteri a contatto della cianamide ma soltanto coi suoi prodotti di scomposizione.

Altre obbiezioni sebbene di minor conto possono essere sollevate contro la tecnica del Löhnis. Facendo il bilancio dell'azoto nelle sue esperienze egli considera come azoto ammoniacale tutto l'azoto spostato come ammoniaca per distillazione su magnesia usta. Distillando su magnesia un palloncino sterile e un palloncino innestato con terra e lasciato a sè per sei settimane egli ottiene una maggiore quantità di ammoniaca dal palloncino innestato che dallo sterile; questa differenza è considerata dal Löhnis come l'espressione numerica del processo di ammonizzazione compiutasi per fermentazione ammoniacale della cianamide. Ciò non è esatto, per-

chè la magnesia a 100° può spostare l'ammoniaca da molte combinazioni ammidiche e solo operando nel vuoto e a 38°-40° la magnesia libera soltanto l'ammoniaca che esiste come tale o come combinazione salina nella soluzione rispettando quella che esiste allo stato d'amidogeno. Bisognerebbe conoscere precisamente i prodotti che si formano nella evoluzione della calciocianamide per credersi al sicuro da questa obbiezione. Lo stesso Kalstickstoff da solo fatto bollire nell'acqua svolge ammoniaca continuamente per ore e ore, sicchè una cartina di tornasole immersa nel suo vapore diventa immediatameute azzurra. In una mia esperienza gr. 0.06 di cianamide pura distillati per 3 ore con gr. 5 di Mg O hanno dato gr. 0.007 di ammoniaca ossia il 14.25 % dell'azoto totale contenuto nella cianamide impiegata. Ora il Löhnis ha adoperato nelle sue esperienze quantità ancora più piccole di cianamide non contenendo i suoi palloncini che gr. 0.0171 di azoto cianamidico: indipendentemente dunque dalle osservazioni precedenti non è improbabile che una parte almeno dell'ammoniaca distillata dal Löhnis sia stata prodotta artificialmente e a torto considerata come prodottasi nel preteso processo di ammonizzazione batterica.

In definitiva, se per lo studio di una reazione chimica è necessario conoscere esattamente lo stato iniziale e lo stato finale della reazione, nello studio di una fermentazione è necessario anche determinare, all'atto dell'innesto, se la sterilizzazione abbia provocato per sè stessa una modificazione dello stato iniziale. Queste tre condizioni non vengono punto rispettate nel piano analitico adottato dal Löhnis per le sue esperienze mentre tanto più questo doveva esser fatto inquantochè in questo campo di studi si realizzano per l'appunto tutti e tre questi inconvenienti, ossia:

1° che il Kalkstickstoff subisce anche allo stato solido una evoluzione chimica, sicchè determinando col Kjeldahl il suo azoto totale non si può a priori dedurre che l'azoto totale sia in realtà tutto azoto cianamidico;

2° che le soluzioni di calciocianamide per sterilizzazione sono completamente trasformate fino a non presentar più traccia di reazione della cianamide;

3° che l'ammoniaca ottenuta per distillazione a pressione ordinaria dalle soluzioni di calciocianamide con magnesia secondo il metodo seguito dal Löhnis e da tutti gli altri sperimentatori può

derivare almeno in parte dal Kalkstickstoff o da qualche prodotto della sua evoluzione chimica come in seguito verrà dimostrato.

La teoria della fermentazione ammoniacale della cianamide, essendo fondata su basi così poco solide, doveva presto mostrare i suoi lati deboli e infatti nella sua ultima pubblicazione il Löhnis è costretto a porre in rilievo un fatto fondamentale, che è in aperta contradizione con la sua teoria. Se invece di sterilizzare le sue soluzioni di calciocianamide col calore, egli le filtra attraverso un apparecchio di Maasse e poi innesta coi più attivi fra i suoi batteri ammonizzatori della cianamide (Bact erytrogenes e Bact Kirchneri) egli trova che il processo di ammonizzazione si compie normalmente nelle soluzioni sterilizzate col calore mentre nelle soluzioni rese sterili colla filtrazione, che quindi non hanno subìto l'azione del calore, nessuna produzione di ammoniaca ha luogo. Di fronte a un simile risultato il Löhnis avrebbe dovuto definitivamente abbandonare la sua teoria ed accettare subito il mio modo di vedere, che cioè la cianamide per sè è inattaccabile dai batteri e che solo può essere ammonizzata in quanto si trasforma, sia nella stufa di Koch, sia nel terreno agrario, in qualche altro prodotto ammonizzabile.

Invece il Löhnis in questa sua ultima pubblicazione preferisce emettere una ipotesi di una grande singolarità. Secondo lui la cianamide del Kalkstickstoff a freddo sarebbe inattaccabile dai batteri perchè in queste condizioni essa avrebbe la forma assimetrica di amido-formo-nitrile $C\langle^{NH2}_{N}$; per azione del riscaldamento essa cianamide assumerebbe la forma simmetrica di carbodiimide $C\langle^{NH}_{NH}$ la quale appunto per la sparizione del gruppo del cianogeno non sarebbe più velenosa per i batteri. Infatti egli evaporando una soluzione di calciocianamide sterilizzata per cinque volte ottiene dei cristalli, che sciolti in acqua e innestati con colture pure del suo B. Kirchneri vengono ammonizzati con straordinaria facilità. In questi cristalli sarebbe contenuto, secondo Löhnis, la seconda forma ancora ignota, della cianamide, allo stato cristallino.

Non soltanto: ammettendo che solo previo riscaldamento i suoi batteri possono attaccare il Kalkstickstoff, l'azione batterica non po-

trebbe essere invocata per spiegare i buoni risultati agrari ottenuti concimando con Kalkstickstoff, poichè nella pratica agraria non si usa ancora riscaldare il Kalkstickstoff prima d'impiegarlo. Il Löhnis è quindi costretto ad allargare la sua teoria e sostenere non essere inverosimile, che per virtù del potere assorbente del terreno la cianamide possa dalla sua forma assimmetrica passare alla forma simmetrica rendendosi così fermentiscibile.

Non è qui il luogo di rinvangare l'estesa letteratura della cianamide per dimostrare l'insostenibilità della spiegazione data dal Löhnis. E' vero che tutti i chimici non sono ancora d'accordo sulla formola di struttura simmetrica o asimmetrica da attribuirsi alla cianamide che si conosce, ossia alla cianamide bianca, cristallina, solubile in etere, fondente a 40° ma tutti convengono nell'ammettere che una sola forma di cianamide esiste almeno allo stato solido: la seconda forma non è stata mai preparata.

Cloez e Cannizzaro che prepararono per primi la cianamide nel 1851 le assegnarono la formula asimmetrica, ma il Mulder sostenne l'altra formula in base specialmente al comportamento del sale argentico, il quale si forma sempre bisostituito anche in presenza di cianamide libera. D'altra parte non si potè preparare che un solo sale di sodio, il sale acido, il che parlava in favore della formula asimmetrica. E in questo stesso senso parlava la produzione di metilamina invece di metilendiamina dalla cianamide ridotta con idrogeno nascente e sopratutto la preparazione fatta da Fileti e Schiff della dietilcianamide di forma certamente asimmetrica, perchè identica al prodotto ottenuto da Cloez e Cannizzaro per azione del cloruro di cianogeno sulla dietilammina. Intanto il Wheit preparava la carbodifenilimmide e la difenilcianamide asimmetrica e così dimostrava che come per gli acidi cianico, solfocianico, e cianidrico anche per la cianamide esistono due serie di derivati alchilici, cosicchè nel capitolo dei derivati del cianogeno per ogni paia di eteri esiste sempre soltanto un'unica forma idrogenata fondamentale. Ma anche ammettendo che esistano due forme di cianamide, comunque esse si concepiscano o come veri tautomeri, o come isomeri di struttura coesistenti e trasformantisi l'uno nell'altro o come isomeri-fasi nel senso di Laar, non per questo la bizzarra ipotesi del Löhnis è meno insostenibile. Evidentemente la seconda forma, appunto perchè ancora incognita ai chimici, deve

essere estremamente labile: ora secondo il Löhnis essa sarebbe termostabile e basterebbe riscaldare una soluzione di cianamide ed evaporare per ottenerla allo stato cristallino. E tanto più apparirà arbitraria la nuova veduta del Löhnis se si riflette che per riscaldamento ed evaporazione di una soluzione di cianamide tutti i chimici hanno ottenuta la dicianodiamide.

Prima di passare alla parte sperimentale del mio lavoro in cui sarà dimostrato insussistente l'attacco batterico della cianamide e saranno messi in luce gli effettivi fattori di questa decomposizione, credo opportuno far osservare, come dopo tante pubblicazioni sull'argomento il problema della trasformazione della cianamide nel terreno agrario sia ancora avvolto dalla più completa oscurità e come fondatamente abbia scritto il Wagner [9] in una sua recente pubblicazione « Bisogneranno ancora lunghi anni di assiduo lavoro per determinare, in quali condizioni di terreno, di coltura, di temperatura e dietro quali modalità d'impiego si potrà aspettarsi sicuramente dal Kalkstikstoff quei vantaggi che attualmente possiamo predire per il nitrato di soda e pei sali ammoniacali.

*
* *

Comunico prima il risultato di alcune ricerche preliminari da me istituite l'anno scorso.

Esp. I. — Confronto fra l'evoluzione della cianamide grezza e della calciocianamide grezza in soluzione diluita alla temperatura ordinaria.

Un chilo di Kalkstickstoff è trattato con cinque litri d'acqua distillata fredda in apposito apparecchio di rotazione. Dopo tre ore di rotazione continua si filtra alla pompa e si ottiene una soluzione abbastanza concentrata di calciocianamide che si diluisce con acqua distillata in modo che il suo contenuto in CN^2H^2 sia del 0,513 per mille (azoto cianamidico 0,342).

L'azoto totale contenuto in questa soluzione era del 0,658 per mille, mentre l'azoto cianamidico era del 0,342.

Il liquido così ottenuto è ora diviso in due porzioni, in una delle quali si fa passare una corrente di anidride carbonica fino a precipitazione completa di tutta la calce della calciocianamide sotto forma di carbonato di calcio. L'altra porzione è lasciata tal quale.

Con queste due soluzioni si montano ora due piccole damigiane, A^1 e B^1 che si lasciano stare alla temperatura del laboratorio.

All'inizio dell'esperienza le due damigiane contengono il medesimo per mille (0,658) di azoto totale e un medesimo per mille di azoto cianamidico (0,342); differiscono però in quanto la damigiana A^1 contiene l'azoto cianamidico sotto forma di calciocianamide mentre la damigiana B^1 lo contiene sotto forma di cianamide.

L'esperienza fu iniziata il 18 luglio 1907 e durò fino al 24 ottobre. Durante questo periodo a diverso intervallo di tempo si fecero parecchie determinazioni di cianamide e alcune determinazioni di azoto totale. L'azoto totale subì una leggera diminuzione nelle due damigiane, mentre il titolo della cianamide nella damigiana B^1 rimase invariato e nella damigiana A^1 andò progressivamente diminuendo fino alla completa scomparsa della cianamide.

TAVOLA I.

DATA delle determinazioni	Damigiana A^1		Damigiana B^1	
	Cianamide	Azoto	Cianamide	Azoto
1907 Luglio 18	‰ 0,513	‰ 0,658	‰ 0,513	‰ 0,658
» » 24	» 0,493	» —	» 0,430	» —
» Agosto 1	» 0,491	» —	» 0,344	» —
» » 8	» 0,489	» —	» 0,281	» —
» » 16	» 0,490	» —	» 0,214	» —
» » 22	» 0,489	» —	» 0,195	» —
» » 29	» 0,489	» —	» 0,165	» —
» Settem. 5	» 0,492	» —	» 0,149	» —
» » 12	» 0,488	» —	» 0,130	» —
» » 19	» 0,489	» —	» 0,114	» —
» » 27	» 0,487	» —	» 0,093	» —
» Ottob. 4	» 0,487	» —	» 0,084	» —
» » 10	» 0,489	» —	» 0,067	» —
» » 17	» 0,487	» —	» 0,056	» —
1908 Maggio 13	» 0,485	» —	» traccie	» 0,598

Esp. II. — Confronto fra l'evoluzione della cianamide grezza e della calciocianamide grezza in presenza di un sostrato nutritivo per i batteri.

Si montano due damigiane A^2 e B^2 colle medesime modalità precedentemente descritte: soltanto, seguendo le prescrizioni del Löhnis, si aggiunge estratto di terra invece di acqua distillata, terreno vegetale (10 %), asparagina (0,1 ‰), glucosio (0,1 ‰), fosfato bipotassico (0,5 ‰).

L'esperienza fu iniziata il 7 novembre 1907 e durò fino al 9 gennaio 1908. I risultati sono esposti nella seguente tavola.

TAVOLA II.

DATA delle determinazioni	Damigiana A^2	Damigiana B^2
	Cianamide ‰	Cianamide ‰
1907 Novembre 7	0,494	0,494
» » 11	0,483	0,483
» » 14	0,453	0,469
» » 81	0,316	0,428
» » 21	0,285	0,386
» » 25	0,268	0,250
» » 29	0,250	0,219
» Dicembre 2	0,235	0,092
» » 5	0,200	0,084
» » 9	0,159	0,058
» » 12	0,134	traccie
» » 19	0,110	»
» » 26	0,090	»
1908 Gennaio 6	0,065	»
» » 9	0,050	»

La prima esperienza dimostra in modo evidente, che una soluzione di calciocianamide, lasciata a sè stessa alla temperatura ordinaria dopo un certo tempo è completamente trasformata, mentre una soluzione di cianamide, ossia una soluzione come la precedente in cui il Ca è stato precipitato dall'acido carbonico, nel medesimo periodo di tempo conserva inalterato il suo titolo in cianamide. L'assoluta differenza di comportamento delle due soluzioni ha una spiegazione puramente chimica: dipende cioè dalla presenza o assenza dell'elemento calcio. Qui non possono essere tratti in campo i batteri, perchè non sono state fornite al sostrato quelle sostanze nutritive che sono necessarie, come il Löhnis ha dimostrato, perchè il fenomeno fermentativo si compia.

Diversamente vanno le cose nella seconda esperienza in cui appunto si raggiunge tale condizione, somministrando asparagina, glucosio, fosfati, estratto di terra, terreno vegetale, ossia quel sostrato, che il Löhnis ha riconosciuto particolarmente adatto per lo sviluppo della flora microrganica del suolo agrario. Effettivamente in queste condizioni si ottiene una trasformazione della cianamide in ambedue le damigiane, la quale trasformazione, se è più rapida nel caso della calciocianamide, purtuttavia è completa anche per la cianamide.

La damigiana A^1 (assenza di Ca e di sostrato nutritivo per i batteri) mantiene inalterata la sua percentuale: in essa non agisce nessun fattore capace di trasformare la cianamide. Invece nella damigiana B^1 (presenza di Ca e assenza di un sostrato nutritivo per i batteri) la scomparsa della reazione della cianamide avviene in 92 giorni, nella damigiana A^2 (presenza di un terreno nutritivo per i batteri ma assenza di Ca) avviene in 63 giorni, nella damigiana B^2 (presenza di Ca e presenza di un terreno nutritivo per i batteri) avviene in 32 giorni. Sembrerebbe dunque esatto concludere, che oltre l'azione chimica del Ca anche l'azione biologica dei batteri entri in giuoco nella trasformazione della cianamide.

Invece questa conclusione è affatto insussistente, come verrà ulteriormente dimostrato, perchè non si è tenuto conto dei prodotti secondarii che accompagnano la cianamide nel Kalkstickstoff e si è calcolato come azoto cianamidico tutto l'azoto contenuto nel nuovo concime.

*
* *

L'ottenimento della cianamide pura e cristallizzata dal Kalkstickstoff, è legato a particolari difficoltà specialmente dipendenti dalla tendenza che ha la cianamide a polimerizzarsi in dicianodiamide in seguito alle manipolazioni chimiche, (essiccamento, evaporazione a bagnomaria, ecc.)

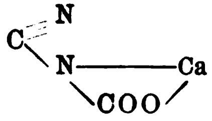
Nel corso di questo lavoro io mi sono sempre servito di soluzioni titolate di cianamide pura, quali si ottengono per demolizione con acido carbonico del puro cianamido-carbonato di calcio seguendo il metodo da me descritto nel brevetto italiano $^{324}/_{110}$.

Una parte di Kalkstickstoff è spappolata con quattro parti di acqua fredda e la mescolanza è messa in un apparecchio rotante nel quale per alcune ore viene continuamente rimescolata. Si filtra, ottenendosi così circa 2 parti e $^1/_2$ di un liquido limpido che contiene una discreta parte della cianamide presente nel Kalkstickstoff sotto forma di sale monocalcico della cianamide.

Se ora su questa soluzione raffreddata con acqua e ghiaccio si lascia passare una corrente di anidride carbonica per parecchio tempo, la soluzione resta limpida mentre l'anidride carbonica è visibilmente assorbita. Dopo circa mezz'ora, quasi improvvisamente, si ha formazione rapidissima di cristalli e così copiosa, che tutta la soluzione si rapprende in forma di una massa bianca e compatta.

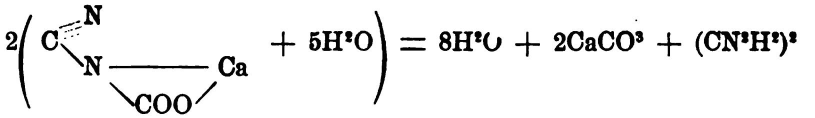
I cristalli vengono filtrati alla pompa, poi messi su tela e sottoposti alla pressione di un torchio per esprimere per quanto è possibile le acque madri: questa spremitura si ripete parecchie volte previo umettamento con acqua della massa cristallina.

Si ha così allo stato puro senza altri prodotti il sale calcico dell'acido cianamido-carbonico della formula



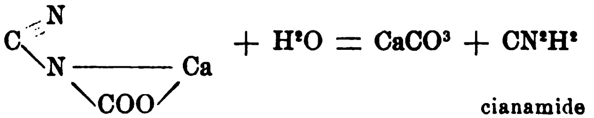
$+ 5H^2O$

Da questo prodotto, secondo i miei studi, si può ottenere a volontà la cianamide o la dicianodiamide. Se infatti si lascia essiccare alla temperatura ordinaria o in stufa esso perde quattro delle sue molecole d'acqua e si trasforma in dicianodiamide e carbonato di calcio secondo l'equazione:



dicianodiamide

Se invece il sale calcico dell'acido cianamido-carbonico appena preparato si spappola in acqua e si mantiene per lungo tempo in corrente di anidride carbonica esso si decompone secondo l'equazione:



cianamide

Filtrando, si ha una soluzione pura di cianamide (con traccia di bicarbonato calcico) esente da tutti i prodotti secondari che accompagnano sempre la cianamide nel Kalhstickstoff.

La reazione è neutra.

Con questo metodo, regolando la quantità d'acqua in cui si spappola il sale calcico dell'acido cianamido-carbonico, si possono avere soluzioni a qualsiasi concentrazione di cianamide, il cui titolo in queste condizioni rimane inalterato.

In queste soluzioni l'azoto totale coincide quasi esattamente coll'azoto cianamidico; così per soluzioni normali, contenenti cioè il 42 $^0/_{00}$ di cianamide, determinando l'azoto totale col Kyeldhal si è avuto il 28,84 $^0/_{00}$ di azoto invece del 28 $^0/_{00}$. La piccola differenza in più va ascritta alla non completa esattezza del metodo di determinazione della cianamide (Vedi pag. 394) e al non perfetto lavaggio del cianamido-carbonato di calcio.

Con queste soluzioni di cianamide pura si sono impiantate le seguenti esperienze.

Esp. III. — Evoluzione della cianamide pura in assenza e in presenza di cloroformio.

Il 9 aprile 1908 si sono preparate due damigiane (A^3-A^4) contenenenti ognuna:

Terra vegetale	gr.	500
$K^2H\,PO^4$	»	2,5
Asparagina	»	0,5
Glucosio	»	0,5
Soluzione Cianamide pura	cc.	55,1 di una sol. al 45,36 $^0/_{00}$
Estratto di terra	cc.	4945,00

Nella damigiana A[4] furono versati circa 20 cmc. di cloroformio agitando violentemente per molto tempo; queste agitazioni vennero ripetute spesso durante tutto il decorso dell'esperienza in modo che l'acqua rimanesse sempre cloroformizzata.

Seguono i risultati dell'esperienza.

TAVOLA III.

DATA delle determinazioni			Damigiana A[3]	Damigiana A[4]
			Cianamide ‰	Cianamide ‰
1908	10	Aprile	0,562	0,554
»	18	»	0,558	0,537
»	25	»	0,554	0,520
»	2	Maggio	0,541	0,516
»	9	»	0,520	0,512
»	16	»	0,491	0,495
»	23	»	0,486	0,491
»	30	»	0,474	0,478
»	6	Giugno	0,470	0,470
»	13	»	0,462	0,466
»	20	»	0,453	0,457
»	27	»	0,445	0,449

Da questa esperienza risulta chiaramente che, impiegando cianamide pura invece di cianamide grezza, ossia accompagnata dai prodotti secondari, che colla cianamide esistono nel Kalkstickstoff, si ha una diminuizione infinitamente minore del titolo della cianamide. Nella damigiana A[2] (V. esp. II) in 66 giorni la cianamide scompare, nello stesso periodo di tempo nella damigiana A[3] (V. esp. III) si ha scomparsa soltanto del 19,39 % della cianamide impiegata.

Si noti che l'esperienza II fu compiuta nel cuore dell'inverno mentre la esperienza III è ora in corso ossia in piena estate. Il confronto adunque fra i risultati ottenuti colla damigiana A^2 e quelli ottenuti colla damigiana A^3, poichè l'unica differenza che esiste fra queste due damigiane è nella presenza o assenza di prodotti secondari del Kalkstickstoff, pone in rilievo il fatto fondamentale, che la coesistenza di questi prodotti secondarii, in presenza di batteri e di un sostrato nutritivo per essi, fa scomparire la cianamide con una rapidità molto maggiore.

Un altro fatto fondamentale è posto in luce dal confronto delle damigiane A^3 e A^4: la diminuzione del titolo di cianamide avviene ugualmente sia in presenza che in assenza di cloroformio, ossia tanto in presenza che in assenza di batteri, quindi l'attività dei batteri non entra affatto in giuoco nell'attacco della cianamide pura.

Esp. IV. — Evoluzione della calciocianamide pura in assenza o in presenza di cloroformio.

Per questa esperienza, non potendo disporre di calcio-cianamide pura esente da prodotti secondari, fu preparata una soluzione di calcio-cianamide mescolando una soluzione titolata di idrato calcico con una soluzione di cianamide pura nel rapporto di due equivalenti di Ca per un peso molecolare di cianamide.

Fu dunque preparata la seguente soluzione

Soluzione di $Ca(OH)^2$ all'1,65 $^0/_{00}$	cc.	4600
« « Cianamide pura al 45,36 $^0/_{00}$	cc.	93,7
Fosfato bipotassico	gr.	4,5
Asparagina	«	0,85
Glucosio	«	0,85

Estratto di terra fino al volume di 8 litri e mezzo.

Questo liquido fu diviso in due damigiane (B^3 e B^4) e in ognuna di queste furono aggiunti gr. 425 di terra. Nella damigiana B^4 fu aggiunto cloroformio, come per la damigiana A^4 dell'esperienza precedente.

TAVOLA IV.

DATA delle determinazione	Damigiana B^3	Damigiana B^4
	Cianamide $^0/_{00}$	Cianamide $^0/_{00}$
1908 20 Maggio	0,458	0,458
» 27 »	0,378	0,378
» 3 Giugno	0,323	0,319
» 9 »	0,302	0,285
» 17 »	0,268	0,257
» 23 »	0,230	0,226
» 1 Luglio	0,214	0,206

Da questa esperienza risulta evidentemente che la decomposizione della cianamide non è affatto influenzata dalla assenza o presenza di cloroformio. Quindi l'attività batterica non entra affatto in giuoco nel fenomeno.

Confrontando ora la damigiana B^3 colla B^2 della II. esperienza le quali differiscono soltanto per la presenza o meno dei prodotti secondari che accompagnano la cianamide, si nota come nella damigiana B^2 la decomposizione della cianamide sia proceduta più rapidamente che nella B^3 nonostante la bassa temperatura dei mesi in cui si condusse l'esperienza — Esclusa dunque ogni influenza dell'attività batterica, sono due quindi i fattori che determinano la decomposizione della cianamide ossia la presenza di calcio e la presenza dei prodotti secondari, quando però questi siano in presenza di batteri e di un sostrato nutritivo per essi.

Esp. IV — Evoluzione della cianamide pura in soluzioni sterilizzate allo Chamberland.

Prima di procedere oltre nella discussione di questi risultati, nel dubbio che potesse discutersi la mancanza di ogni attività batterica in un liquido cloroformizzato, e conseguentemente infirmarsi

il valore della III e IV esperienza, io ho proceduto alla seguente esperienza.

Si sono montate due bevute da pompa della capacità di circa un litro in modo, che l'apertura superiore fosse chiusa da un tappo di gomma attraversato da una candela di Chamberland e che la tubolatura laterale fosse legata ad un protettore riempito d'ovatta.

In ognuna delle due bevute si è messo:

K^2HPO^4	gr.	0,25
Glucosio	»	0,05
Asparagina	»	0,05
Terra	»	50,00
Estratto terra . . .	cc.	300,00

Così montate, le due bevute furono sterilizzate per 5 volte a 100°; dopochè attraverso la candela si filtrarono a pompa d'acqua prima 100 cmc di una soluzione contenente gr. 0,25 di cianamide pura e poi, a piccole porzioni 100 cmc. d'acqua per lavare nel miglior modo possibile la candela.

La prima bevuta fu poi innestata con gr. 5 di terra, la seconda bevuta fu lasciata sterile.

L'esperienza si protrasse dal 9 aprile al 25 maggio alla temperatura ordinaria. In questo periodo di tempo potè manifestamente osservarsi il crescente intorbidamento della prima bevuta, mentre la seconda rimaneva perfettamente limpida. Ciononostante, prima di procedere alle determinazioni chimiche, volli assicurarmi della assoluta sterilità ottenuta nella seconda bevuta, facendone passaggi in brodo di Loeffler e piastre in Agar. Il tutto rimase sterile, mentre i tubicini corrispondenti alla bevuta prima erano fortemente intorbidati e le piastre dettero sviluppo a innumerevoli colonie.

Il contenuto di ognuna delle due bevute fu poi filtrato in due palloni da 1 litro portando a segno colle acque di lavaggio

	Cianamide iniziale	Cianamide finale	% di cianamide distrutta
II (sterile)	0,2500	0,2446	2,16 %
I (innestata)	0,2500	0,2405	3,80 %

Il risultato di questa esperienza pone fuori di ogni dubbio, che la cianamide pura, nelle condizioni di Loehnis, non subisce

un'apprezzabile diminuzione siano presenti o assenti i batteri. Si noti che il Löhnis impiegando il Kalkstickstoff grezzo trova in cinque esperienze, che dopo 6 settimane è ammonizzato rispettivamente il 65,83, il 52,04, il 58,51, il 98,63, il 73,47 dell'azoto totale impiegato

*
* *

Per rendere più agevole la comprensione dei risultati ottenuti io ho radunato in uno specchio le 8 damigiane impiegate nelle quattro esperienze precedenti, sicchè è facile vedere la differenza d'impianto e fare i confronti.

Le differenze dunque sono:

1° *calcio*: a seconda che si è impiegata cianamide o calciocianamide.

2° *prodotti secondari*: a seconda che si è impiegata cianamide pura, o accompagnata dai prodotti secondari che si trovano nel Kalkstickstoff.

3° *sostrato nutritivo per i batteri*: a seconda che si è impiegata o no la formola di Löhnis (terra estratto di terra, glucosio, asparagina e fosfati).

4° *cloroformio*: a seconda che si è impiegato o no cloroformio.

I confronti possono farsi esaminando le due ultime colonne, in cui dai dati sperimentali ottenuti e raccolti nelle tavole precedenti si è calcolato il per cento d'azoto cianamidico scomparso dopo 4 e 8 settimane.

Purtroppo, non avendo a mia disposizione un ampio termostato, e poichè le esperienze non sono state istituite secondo un piano iniziale prestabilito, ma sono derivate le une dalle altre per necessità logiche e sperimentali, protraendosi per un periodo di oltre un anno, esse sono state condotte in diversi mesi dell'anno a diverse temperature. Per una combinazione fortunata però l'influenza della diversità di temperatura aggiunge, come già ho fatto rilevare, maggior valore alla interpretazione da me data circa ai risultati ottenuti.

TAVOLA V.

Damigiana	Calcio	Prodotti Secondarii	Sostrato nutritivo per i batteri	Cloroformio	% di cianamide distrutta	
					Dopo quattro settimane	Dopo otto settimane
A^1	assenza	presenza	assenza	assenza	0,63	0,81
A^2	assenza	presenza	presenza	assenza	50,50	83,03
A^3	assenza	assenza	presenza	assenza	6,84	16,72
A^4	assenza	assenza	presenza	presenza	7,58	15,52
B^1	presenza	presenza	assenza	assenza	53,25	73,02
B^2	presenza	presenza	presenza	assenza	83,00	100,000
B^3	presenza	assenza	presenza	assenza	40,62	—
B^4	presenza	assenza	presenza	presenza	41,04	—

1° Il confronto fra le damigiane A^3eA^4, B^3eB^4 dimostra che la cianamide pura anche in presenza di materiale termodinamogeno e nelle condizioni studiate dal Loehnis per le fermentazioni del terreno non è affatto attaccata dai batteri.

Infatti l'andamento della decomposizione decorre in modo affatto analogo sia in presenza che in assenza di cloroformio.

2° La presenza del calcio determina la diminuzione del titolo della cianamide (confronta le damigiane A^1,A^3,A^4, colle damigiane B^1,B^3,B^4): quindi la cianamide nelle soluzioni del Kalkstickstoff mantenute alla temperatura ordinaria può scomparire per azione puramente chimica, contenendo questo concime della calce sia allo stato libero che in combinazione.

3° La contemporanea presenza di batteri, di un sostrato nutritivo per essi e dei prodotti secondari che accompagnano la cianamide nel Kalkstickstoff costituisce un secondo fattore di decomposizione come risulta dalla damigiana A^2. Se manca il sostrato nutritivo per i batteri come nella damigiana A^1 o se mancano i prodotti secondari come nella damigiana A^3 il secondo fattore non entra in azione. Il secondo fattore per queste ragioni è d'ordine

microbiochimico ed è evidentemente rappresentato dalla fermentazione dei prodotti secondari che accompagnano la cianamide.

4° Quando coesistono i due fattori, il chimico e il biochimico, come nella damigiana B^2, si ha il massimo d'intensità e di rapidità nella demolizione della cianamide.

∴

Dallo studio comparativo delle 8 damigiane emerge un altro fatto. Nella damigiana A^1 v'è la sostanza fermentiscibile, ma manca il sostrato nutritivo per i batteri (terra, estratto di terra, glucosio, asparagina, fosfato); nelle damigiane A^3 e A^4 esiste il sostrato, ma manca la sostanza da decomporre. In ambo i casi, non coesistendo le due condizioni richieste per l'azione del 2° fattore, l'evoluzione della cianamide dovrebbe essere pressochè nulla: invece è effettivamente nulla nel 1° caso (0,81 % dopo 8 settimane) mentre nel 2° caso, per quanto inferiore agli altri percento, assume un valore notevole (rispettivamente 16,72 % e 15,52 % dopo 8 settimane).

Dopo alcune esperienze orientative io ho trovato, che la presenza del terreno agrario, indipendentemente dal suo contenuto batterico, costituisce un 3° fattore nell'evoluzione della cianamide.

Per dimostrare ciò io ho eliminato la terra dal sostrato nutritivo di Lôhnis e ho potuto dimostrare, che in queste nuove condizioni non ha luogo quella diminuzione di titolo della cianamide che si è osservata nelle damigiane A^3 e A^4.

Valga a dimostrazione la seguente esperienza:

Esp. VI — Evoluzione di soluzioni diluitissime di cianamide pura in presenza di batteri

Si è preparata una soluzione della seguente composizione:

Cianamide	0,025
K^2HPO^4	0,25
Glucosio	0,05
Asparagina	0,05
Estratto di terra	500

In questa soluzione vi era dunque una traccia di cianamide (0,05 ‰): con essa ho preparato 10 piccoli matracci contenenti

ognuno 50 cmc. di soluzione, cosicchè in ogni matraccio vi era un decimo di milligrammo di cianamide. A questa diluizione la cianamide dà ancora la sua reazione col nitrato d'argento ammoniacale. Versando i due reattivi in un matraccio si ha formazione di un tenue, ma evidentissimo precipitato giallo, che si raccoglie dopo un po' di tempo in fondo al recipiente: si è però negli estremi limiti di sensibilità della reazione.

I matracci furono addizionati di un po' di lavatura di terreno vegetale e messi in termostato. Essi presentarono dopo due giorni tutte le note caratteristiche dello sviluppo batterico. Dal 18 aprile ogni 15 giorni si è fatta la reazione della cianamide: fino ad oggi dopo tre mesi si è avuta sempre la medesima reazione colla medesima intensità.

Nonostante dunque la cultura delle infinite specie di batteri che si trovano nel terreno agrario, nonostante la presenza dell'alimento termodinamogeno, nessuna specie batterica in tre mesi è stata capace di distruggere 0,0001 di cianamide in 50 cmc. di soluzione.

L'importanza del terreno agrario, considerato per sè stesso come polvere di roccie, nel determinâre la scomposizione della cianamide è dimostrata soltanto indirettamente dall'esperienza precedente: nella esperienza che segue io ne tenterò la dimostrazione indiretta, inquantochè quest'oscuro fenomeno si collega strettamente collo studio agrario del Kalkstickstoïf.

Finora nelle mie esperienze ho sempre usato soluzioni di cianamide coll'aggiunta del 10 °/₀ di terreno: nella esperienza che segue ho voluto elevare di venti volte la proporzione del terreno di fronte alla soluzione, per vedere se aumentando la massa del terreno crescesse la quantità di cianamide decomposta. Inoltre per stabilire che in questo fenomeno il terreno non agisce per il suo contenuto batterico, ho operato in assenza o in presenza di cloroformio.

Esp. VII — Evoluzione della cianamide nel terreno agrario in presenza o in assenza di cloroformio.

L'esperienza fu impiantata il 15 marzo 1908.

Si sono preparate due serie di cinque palloncini tarati da 250 cmc. Ogni polloncino fu esattamente pesato e in esso fu messo

100 gr. di terra argillosa e 50 cmc. di una soluzione di cianamide all'1 %₀₀. I cinque palloncini della serie A furono tappati con ovatta, mentre i cinque palloncini della serie B, dopo aver ricevuto 10 cmc. di cloroformio, furono ermeticamente chiusi con tappi di sughero e violentemente agitati.

Ogni tre giorni circa da ciascuna serie si prelevava un palloncino e si determinava la cianamide totale: a questo fine si portava il palloncino a segno con acqua distillata e si tornava a pesare: essendo noto il peso del palloncino vuoto e della terra aggiunta si aveva così il peso della soluzione. Si filtravano ora 50 grammi di soluzione e in essi si faceva la determinazione della cianamide, dalla quale determinazione con un semplice calcolo si otteneva la cianamide totale.

Data	A	B
15 Marzo	0,0500	0,0500
17 »	0,0444	0,0448
19 »	0,0377	0,0375
23 »	0,0376	0,0375
26 »	0,0354	0,0293
2 Aprile	0-0264	0,0261

Questa esperienza dimostra colla maggiore evidenza, che impiegando 100 gr. di terra per 50 cmc. di soluzione diluita di cianamide si ha una rapida diminuzione del titolo di cianamide e che questa diminuzione è affatto indipendente dall'attività dei batteri contenuti nei 100 gr. di terra.

Confrontando ora i dieci matraccini dell'esperienza VI colla damigiana A^3 dell'esperienza III e coi dieci palloncini tarati di questa esperienza si nota che nei primi, dove manca affatto il fattore terra, si ha una evoluzione di cianamide assolutamente nulla, nella seconda, dove per 100 gr. di terra sono stati impiegati 1000 cmc. di soluzione, dopo 18 giorni è scomparsa l'1,97 % della cianamide impiegata, negli ultimi in cui per 100 grammi di terra si sono impiegati soltanto 50 cm. di soluzione, si è avuto in 18 giorni la scomparsa del 47,20 % di cianamide. Una comparazione più precisa non può farsi, perchè le concentrazioni della cianamide non sono identiche, ma va notato, come per un contenuto in terreno 20 volte maggiore si abbia una quantità % di cianamide scomparsa poco

più che 20 volte maggiore (1,97 a 47,20), quasichè il terreno possegga questa forza decomponente della cianamide in misura corrispondente e proporzionale al suo peso.

Con le precedenti esperienze, oltre che escludere in maniera assoluta l'intervento dei batteri nella decomposizione della cianamide, io ho posto in luce tre fattori, che effettivamente provocano questo fenomeno e che sono stati finora trascurati nell'analisi di esso essendo stati tutti gli sperimentatori affascinati dalla facile e comoda spiegazione di esso fenomeno fornita dal Löhnis colla sua teoria della fermentazione ammoniacale della cianamide.

Il primo fattore è il calcio, che può esistere combinato alla cianamide come sale neutro, acido, basico o come sale calcico dell'acido cianamido-carbonico e che quindi accompagna la cianamide nelle soluzioni del Kalkstickstoff o in combinazione o libero sotto forma di idrato calcico.

Se si prende una soluzione di Kalkstickstoff e si lascia a sè stessa alla temperatura ordinaria in breve tempo (damigiana B^1) tutta la cianamide scompare dalla soluzione se invece (damigiana A^1) si precipita prima tutto il Ca con acido carbonico, il titolo della cianamide resta indefinitamente costante. Io conservo ancora la damigiana A^1 che fu montata il 18 luglio 1907 e che allora aveva il titolo del 0,513 $^0/_{00}$: oggi (luglio 1908) essa ha il titolo di 0,475. L'azione del calcio è affatto chimica e il complicato meccanismo, con cui essa si esplica sarà sistematicamente esposto più oltre in questo stesso lavoro.

Il 2^0 fattore è il terreno. È noto da tempo che il Kalkstickstoff nel terreno subisce un rapido svelenamento, sicchè si rende possibile la semina dopo 1-3 settimane dal sotterramento del concime. Gli accurati lavori del Kappen ([10]) e del Remy ([11]) hanno inoltre dimostrato che questo svelenamento si raggiunge molto prima nei terreni argillosi, che nei sabbiosi. Ora tutti gli sperimentatori attualmente ammettono che il terreno riceva questa sua proprietà scompositiva della cianamide dal suo contenuto batterico. È bensì vero che l'Immerdorff e Kemposki ([12]) nella loro pregiata monografia parlano di un potere assorbente del terreno verso la cianamide, ma nel senso che il terreno fisserebbe in un primo tempo la maggior parte della cianamide svelenando così il liquido circolante, mentre poi in un secondo tempo, anzi soltanto dopo la sua fissazione, a poco

a poco i batteri potrebbero idrolizzarla a beneficio delle piante. Così il Löhnis, come sopra ho accennato, ammette che il terreno per via fisico-chimica provochi la trasformazione della cianamide (forma asimmetrica) in cianamide (forma simmetrica) la quale ultima soltanto sarebbe attaccata dai batteri. Secondo le attuali vedute sono sempre i batteri che attaccano la cianamide: la funzione del terreno è affatto secondaria, una funzione di supporto, d'ambiente adatto a tale speciale fermentazione.

Invece le mie esperienze dimostrano che il terreno non agisce per il suo contenuto di batteri vivi od attivi, ma per se, come entità geologica, come aggregato di elementi minerali, di materiali non organizzati. Quali forze e quali sostanze entrino in giuoco in questo oscuro fenomeno io non so ancora con sufficiente chiarezza, ma ho in corso in proposito numerose esperienze e spero in breve di comunicare su questo argomento, in cui a mio modo di vedere è l'interpretazione dell'azione agraria del nuovo concime.

Per quanto si riferisce al 3° fattore di decomposizione della cianamide esso è essenzialmente micro-biochimico e sarà scopo speciale del resto di questo lavoro stabilire con ogni cura il suo significato.

Quando in una soluzione di cianamide coesistono un contenuto batterico e un sostrato nutritivo per essi insieme ai prodotti che accompagnano la cianamide nel Kalkstickstoff si nota a poco a poco la diminuizione del titolo della cianamide fino alla sua scomparsa dalla soluzione. Il confronto fra le damigiane A^2, A^1, A^3 ha dimostrato, che perchè questo fattore di decomposizione entri in azione, tutte e tre le condizioni debbono essere presenti ossia batteri, sostrato nutritivo e prodotti secondari del Kalkstickstoff.

Io ho subito pensato che uua soddisfacente spiegazione del complesso fenomeno si poteva avere ammettendo che, nelle condizioni sopra riferite, a spese di una o più sostanze azotate presenti nel Kalkstickstoff, si svolgesse un processo fermentativo con produzione di ammoniaca e che l'ammoniaca così prodotta fosse in grado di decomporre la cianamide con un meccanismo puramente chimico affatto analogo a quello da me messo in evidenza per la calce.

Ed ho potuto subito verificare la seconda parte della mia ipotesi colla seguente esperienza.

Esp. VIII — Evoluzione della cianamide pura in presenza di ammoniaca alla temperatura ordinaria.

Si sono preparati due fiaschi I e II contenenti due litri di una soluzione di cianamide pura al medesimo titolo aggiungendo poi nel fiasco II 20 cmc. di una soluzione di ammoniaca all'8,5 % e nel fiasco I cmc. 20 d'acqua distillata.

L'esperienza ebbe inizio il 18 gennaio 1908.

I fiaschi, ben tappati, furono lasciati alla temperatura ordinaria in una camera interna del Laboratorio. In seguito, decorrendo molto lentamente la diminuzione del titolo della cianamide nel fiasco II e potendo ascriversi questa lentezza al freddo intenso della stagione, il 5 febbraio si prelevarono dai fiaschi due campioni di liquido che si mantennero in due bevute chiuse a 30° nel piccolo termostato del Laboratorio.

Nella tavola seguente sono riportati i titoli della cianamide tanto dei due fiaschi che delle due bevute.

TAVOLA VI.

DATA delle determinazione di cianamide	FIASCO I		FIASCO II	
	temperatura ordinaria	temperatura a 30°	temperatura ordinaria	temperatura a 30°
	cianamide °/₀₀	cianamide °/₀₀	cianamide °/₀₀	cianamide °/₀₀
1908 Gennaio 18	0,428		0,433	
» » 22	0,432		0,428	
» » 25	0,432		0,411	
» » 29	0,432		0,378	
» Febbraio 1	0,432		0,360	
» » 5	0,432	0,432	0,350	0,350
» » 8	0,430	0,428	0,346	0,336
» » 15	0,430	0,428	0,340	0,263
» » 20	0,428	0,428	0,327	0,235
» Marzo 5	0,436	0,442	0,302	0,161
» » 19	0,436	0,428	0,289	0,123
» » 26	0,432	0,436	0,272	0,109
» Aprile 9	0,428	0,428	0,270	0,092
» » 23	0,428	0,428	0,252	0,050
» » 30	0,428	—	0,235	—
» Maggio 14	0,426	—	0,222	—

Dall'esperienza risulta che una soluzione di cianamide diluita presenta diminuzione di titolo in presenza di ammoniaca anche alla bassa temperatura dell'inverno e che questa diminuzione alla temperatura di 30° è molto più rapida.

Evidentemente questa esperienza non ha dimostrato che la

seconda parte della mia ipotesi, ossia che, ammessa una fermentazione ammonizzante in corso, si può spiegare la decomposizione della cianamide coll'azione chimica dell'ammoniaca prodotta dalla fermentazione.

Era quindi necessario, per definire il meccanismo di azione del fattore microbiochimico, isolare la sostanza o le sostanze ammonizzabili che secondo la mia ipotesi debbono esistere nel Kalkstickstoff allato alla cianamide, sostanze capaci in presenza di batteri e di un sostrato nutritivo conveniente di produrre ammoniaca.

***

Una prima orientazione in questa difficile ricerca mi fu data da una preparazione in grande di dicianodiamide da me fatta per ottenere una certa quantità di questo concime che doveva servirmi per esperienze agrarie nel mio Campo sperimentale di Pomigliano d'Arco. A questo fine io lisciviai con acqua bollente mezzo quintale di Kalkstickstoff, il cui titolo in azoto totale era del 15,06 % e del 13,97 in azoto cianamidico. Non dovendomi occupare del rendimento la lisciviazione non fu completa. Durante l'azione dell'acqua bollente si sviluppò ammoniaca in grande quantità.

Tutte le acque ottenute da questa lisciviazione vennero concentrate. In definitiva si ottennero gr. 3787 di dicianodiamide purissima fondente a 205° e gr. 4180 di acque madri finali. Queste acque madri erano densissime, sciroppose e lasciate a se stesse per lungo tempo non depositarono ulteriormente cristalli.

La loro densità era di 1,1799.

Una determinazione di azoto totale col metodo del Kyeldahl dimostrò che esse erano straordinariamente ricche di azoto contenendo il 23,33 di azoto per 100 gr. di acque madri, ossia che la totalità delle acque madri dense conteneva gr. 972,86 di N.

Il 12,90 % dell'azoto totale contenuto nel mezzo quintale di Kalkstickstoff era dunque nei 4180 gr. di acque madri dense sopradescritte allo stato di una o più combinazioni certamente molto azotate e molto solubili nell'acqua.

Nel liquido non rimaneva più traccia di cianamide, certamente polimerizzatasi in dicianodiamide durante il lungo riscaldamento,

esso però conteneva molto calcio, il che, essendo la reazione neutra, dimostrava la presenza di un acido che teneva legato il calcio allo stato di sale.

Azione dell'acido nitrico sulle acque madri dense. — Trattando una piccola porzione di queste acque madri con acido nitrico concentrato si ha una viva reazione con forte riscaldamento e sviluppo di gas, dopo la quale il tutto si rapprende in una massa voluminosa e bianca. Diluendo le acque madri, impiegando acido nitrico diluito e raffreddando, tale reazione scompositiva può evitarsi: per concentrazione della soluzione si ottiene la medesima massa voluminosa e bianca.

Questa massa di nitrati è stata sottoposta alla cristallizzazione frazionata, per cui si sono potuti ottenere allo stato di massima purezza due sostanze: il nitrato di dicianodiamidina e il nitrato d'urea. Il nitrato di dicianodiamidina è stato identificato paragonandolo al nitrato di dicianodiamidina ottenuto per azione dell'acido nitrico sulla dicianodiamide e per la sua reazione caratteristica con potassa e solfato di rame (precipitato rosa). Il nitrato d'urea è stato identificato per la sua forma cristallina, per il suo punto di decomposizione (140°) e per la sua insolubilità in acido nitrico: inoltre da esso si è potuto estrarre l'urea decomponendo il nitrato con potassa alcoolica, facendo passare nella soluzione alcoolica anidride carbonica, filtrando e precipitando con etere fino ad ottenere quasi quantitativamente l'urea in sottili e lunghe laminette setacee fondenti a 132°.

Azione dell'acido ossalico sulle acque madri dense. — I medesimi prodotti, dicianodiamidina e urea, si sono ottenuti impiegando acido ossalico invece di acido nitrico. I due ossalati sono stati separati per cristallizzazione frazionata essendo l'ossalato di urea meno solubile dell'ossalato di dicianodiamidina e poi identificati estraendo l'urea dopo trattamento con barite per l'ossalato d'urea e colla reazione del solfato di rame con potassa per l'ossalato di dicianodiamidina.

Nell'azione dell'acido ossalico sulle acque madri dense si è riscontrato la svolgimento di un gas d'odore particolare (acido cianico? cianogeno?), svolgimento che si fa molto vivo riscaldando la soluzione. Poichè un analogo fenomeno si osserva riscaldando una soluzione di dicianodiamide con acido ossalico, debbo ammet-

tere che la maggior parte della dicianodiamide contenuta nelle acque madri dense si decomponga per azione dell'acido ossalico mentre il resto si trasforma in ossalato di dicianodiamidina.

Azione del solfato di rame sulle acque madri dense.
Identificazione dell'acido amidodicianico.

Trattando le sopradescritte acque madri dense con una soluzione di solfato di rame e lasciando stare per parecchi giorni si ha formazione di un abbondante deposito verdastro. Filtrando e spappolando in acqua il precipitato, si può mediante agitazione e decantazione separare una parte del precipitato che è specificamente più pesante e del tutto cristallina da un altra parte amorfa, soffice e leggera. La parte più pesante risultò costituita dal sale di rame dell'acido amidodicianico. Essa può essere ricristallizzata mantenendola per pochi istanti nell'acqua bollente, con che in parte si altera trasformandosi in una sostanza fioccosa e verde (reazione caratteristica dell'acido amido-dicianico) e in parte entra in soluzione, dalla quale dopo pochi giorni si ottengono i bei poliedri azzurri da me descritti nella mia precedente pubblicazione ([13]). Sono anzi costretto a riportare qui i dati analitici già pubblicati perchè, nel citato lavoro, per uno scambio di formula si è posto al disopra della colonna dei calcolati una formula invece di un altra.

	Calcolato per $Cu(C^2H^2N^3O)^2 4H^2O$	Trovato	
C %	15,8	15,99	15,85
H %	3,95	3,61	3,94
N %	27,7	27,5	
Cu %	20,9	20,9	

In questa stessa memoria io osservava di non aver potuto ottenere l'acido amido-dicianico per demolizioni del suo sale di rame con idrogeno solforato, ma un altro prodotto il cui studio era in corso. Questo prodotto si ottiene nelle migliori condizioni sciogliendo l'amido-dicianato di rame in ammoniaca e sottoponendo subito la soluzione azzurra, che così si forma, all'azione dell'idrogeno solforato.

Dopo filtrazione del solfuro di rame, evaporando il liquido si formano cristalli bianchi e aghiformi, che sono stati identificati per tiobiureto.

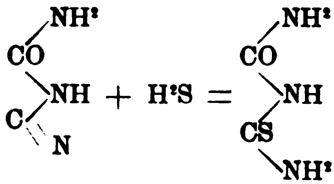
Essi infatti, deacquificati a 100°, fondono a 185°, precipitano in bianco con solfato di rame e con nitrato d'argento ammoniacale danno un precipitato nero di solfuro d'argento.

Una determinazione d'azoto e d'acqua di cristallizzazione ha dato i seguenti numeri

Calcolato per $C^2H^5N^3OS+H^2O$: N % 30,65; H^2O %: 13,13.

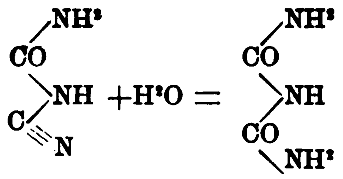
Trovato: N % 30,55; H_2O %: 12,92.

Il meccanismo di formazione del tiobiureto dall'acido amido-dicianico è analogo a quello con cui si forma la tiourea dalla cianamide e la tiodiciandiamidina dalla dicianodiamide. Esso si forma per addizione di idrogeno solforato secondo la seguente equazione:



In queste condizioni la formazione di tiobiureto pone fuori di ogni dubbio la presenza dell'acido amido-dicianico nelle acque madri dense da me ottenute dall'azione dell'acqua bollente sul Kalkstickstoff. Un'altra riconferma di questa presenza si ha nella formazione di biureto da me constatata quando l'amido-dicianato di rame, o anche il precipitato verde-azzurro che si ottiene per azione del solfato di rame sulle acque madri dense, viene sciolto in ammoniaca concentrata e svaporato fortemente a bagno-maria fino a consistenza sciropposa. Riprendendo con acqua questo sciroppo si ottiene dopo filtrazione una soluzione, da cui concentrando si separa una massa cristallina di un bel colore rosa-viola. Sono necessarie parecchie cristallizzazioni dall'ammoniaca concentrata per togliere ai cristalli questa colorazione e per ottenere il biureto in aghi bianchi fusibili a 190°. Una traccia di essi cristalli con soda e solfato di rame danno intensissima la reazione caratteristica.

Il biureto non preesiste nelle acque madri dense le quali non danno affatto la sua reazione, esso evidentemente si forma dall'acido amido-dicianico per semplice idrolisi secondo la seguente equazione:

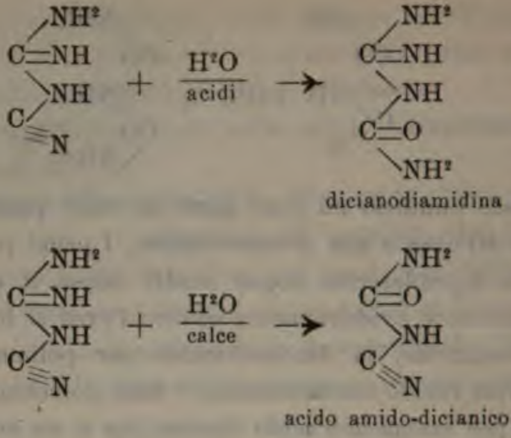


A questo punto io mi sono posto un altro quesito. Per quanto si riferisce all'urea e alla dicianodiamide, i primi prodotti da me isolati nelle sopradescritte acque madri dense, il meccanismo di loro formazione è evidentemente ovvio: l'urea si forma per idrolisi della cianamide, la dicianodiamide per polimerizzazione. Ma come si forma l'acido amidodicianico? Esso potrebbe formarsi dalla cianamide per azione dell'acido cianico, ma a me non è stato possibile identificare questo acido nelle acque madri dense: più probabilmente io ritengo che esso si formi per azione della calce sulla dicianodiamide.

Infatti nella prolungata azione dell'acqua bollente a cui è stato sottoposto il Kalkstickstoff in questa preparazione, la dicianodiamide si è trovata lungamente a contatto con la calce. Ora è noto che l'acido amidodicianico si forma dalla dicianodiamide per ebollizione con acqua di barite. Era quindi necessario studiare l'azione dell'acqua di calce sulla dicianodiamide per dare una base alla mia spiegazione.

Gr. 84 di dicianodiamide sono stati sciolti in circa un litro d'acqua e mantenuti all'ebollizione per 18 ore con circa 100 gr. d calce spenta in un pallone a ricadere, ossia fino quasi alla totale scomparsa della reazione della dicianodiamide dal liquido. Durante l'ebollizione si svolge continuamente ammoniaca. Dopo filtrazione e passaggio di una corrente di anidride carbonica il liquido viene concentrato e poi trattato con una soluzione di solfato di ramei Dopo alcuni giorni si depositarono in fondo e alle pareti del recipiente i caratteristici cristalli dell'amido-dicianato di rame che furono identificati colle sopradescritte reazioni del tiobiureto e del biureto..

Mentre la dicianodiamide per azione degli acidi minerali anche diluiti e perfino dell'acido acetico si trasforma in sali di dicianodiamidina, per azione della calce essa dà origine all'acido amidodicianico: per azione degli acidi si ha dunque idrolisi nel gruppo nitrilico, per azione della calce si ha invece idrolisi del gruppo guanidinico della dicianodiamide.



Identificazione dell'ammelina nelle acque madri dense. — In questa azione della calce sulla dicianodiamide, se dopo 18 ore di ebollizione a ricadere si filtra il contenuto del pallone e sul filtrato, senza far passare la corrente di anidride carbonica, si aggiunge a goccia a goccia acido nitrico diluito, si ottiene un discreto precipitato bianco che si scioglie nell'eccesso di reattivo. Dalla soluzione nitrica il precipitato si riforma per aggiunta di ammoniaca ma anche in questo caso si deve evitare l'eccesso, perchè il precipitato è solubile nell'eccesso di ammoniaca. Questo precipitato è quasi affatto insolubile nell'acqua. Dopo essere stato accuratamente lavato fu sciolto in acido nitrico diluito e la soluzione fu concentrata a bagno maria. Per evaporazione, anche a caldo, incominciano a formarsi lunghi aghi bianchi, che col raffreddamento vengono aumentando. È possibile la ricristallizzazione del prodotto, purchè si esegua in presenza di acido nitrico.

Da questo nitrato, perfettamente puro, sciogliendolo in acqua leggermente nitrica e precipitando con ammoniaca ho potuto ottenere la sostanza legata all'acido nitrico sotto forma di polvere bianca, pochissimo solubile anche nell'acqua bollente.

La composizione di questa sostanza desunta dai dati analitici sottoriferiti coincide con la formula dell'ammelina.

	Calc. per $C^3H^5N^5O$	Trovato
C %	28,34	27,82
H %	3,93	4,30
N %	55,11	55,56 — 54,81

Una determinazione di acido nitrico col metodo di Schultze e Tiemann fatta sul suo nitrato ha dato pure numeri concordanti con la formula del nitrato d'ammelina.

Gr. 0,6531 di sostanza hanno dato cmc. 84,2 di NO alla temperatura di 24°,5 e alla pressione di 760.

Calc. per $C^3H^5N^5O \,.\, HNO^3$: NO % 15,41; trovato: NO % 15,78.

E poichè il comportamento di questa sostanza è affatto identico a quello dell'ammelina, credo di poter concludere che nell'azione della calce sulla dicianodiamide allato all'acido amido-dicianico si forma ammelina.

Ho voluto ora ricercare se nelle acque madri dense esista l'ammelina allato all'urea, alla dicianodiamide e all'acido amido dicianico. A questo fine ho di nuovo trattato una piccola porzione di queste acque con acido nitrico ottenendone la massa bianca e voluminosa di nitrati superiormente descritta e da cui già per cristallizzazione frazionata avevo isolato allo stato puro il nitrato d'urea e il nitrato di dicianodiamidina. Non mi è stato possibile isolare colla cristallizzazione frazionata il nitrato d'ammelina, però sciogliendo in acqua l'intera massa dei nitrati e aggiungendo alla soluzione cautamente a goccia a goccia ammoniaca diluita per evitarne l'eccesso ho ottenuto un precipitato bianco colle medesime proprietà dell'ammelina ossia insolubile nell'acqua, solubile in acido nitrico e ammoniaca e riprecipitabile con ammoniaca dalla soluzione nitrica e con acido nitrico dalla soluzione ammoniacale. La soluzione nitrica in presenza di un eccesso di acido nitrico lascia cristallizzare il caratteristico nitrato d'ammelina in bellissimi aghi bianchi.

La formazione dell'ammelina in queste condizioni può essere spiegata ammettendo che essa si origini dall'azione dell'urea sulla dicianodiamide ma più probababilmente essa deriva dall'idrolisi della melammina. La cianamide infatti per polimerizzazione oltre a un dimero (la dicianodiamide) dà anche un trimero (la melammina), base energica, la cui presenza è già stata intraveduta nei prodotti dell'evoluzione del Kalkstickstoff: ora come ho dimostrato che l'acido amido-dicianico si forma per idrolisi della dicianodiamide per mezzo della calce, può nelle medesime condizioni immaginarsi la formazione dell'ammelina quale prodotto dell'idrolisi della melammina

$$C^2N^4H^4 + H^2O \quad = \quad C^2N^3H^3O + NH^3$$

dicianodiamide — ac. amido-dicianico

$$C^3N^6H^6 + H^2O \quad = \quad C^3N^5H^5O + NH^3$$

melammina — ammelina

In definitiva, dalla lisciviazione del Kalkstickstoff con acqua bollente oltre la dicianodiamide, prodotto già noto, io ho potuto ottenere e identificare altri tre prodotti ossia l'urea, l'acido amido-dicianico e l'ammelina.

Ho cercato anche di determinare in che rapporto quantitativo si trovano questi prodotti nelle acque madri dense, ma tale ricerca mi è riuscita estremamente difficile sicchè posso darne i risultati soltanto in linea molto approssimativa. Io sono dunque partito da mezzo quintale di Kalkstickstoff contenente il 15,06 % di azoto totale ossia da un materiale contenente gr. 7530 di azoto: per lisciviazione ho ottenuto gr. 2524,60 di azoto sotto forma di dicianodiamide e gr. 972,86 nelle acque madri dense.

Da ciò intanto risulta che gr. 4032,55 di azoto sono andati perduti, sia perchè non lisciviati, sia perchè volatilizzati sotto forma di ammoniaca,

Per avere un qualche criterio sulla quantità d'urea esistente nei 4170 cmc. d'acque madri dense, io ho trattato con acido nitrico 100 cmc. di queste acque, pari in peso a 118 grammi, ottenendo la solita massa bianca e voluminosa di nitrati. Questa massa è stata dapprima sciolta nel minimo d'acqua e poi riprecipitata con acido nitrico concentrato. Ho così ottenuto gr. 70,1 di nitrato d'urea, presumibilmente puro, perchè dava appena la reazione della dicianodiamidina e dell'ammelina. In base a questo dato la quantità d'urea esistente nella totalità delle acque madri dense ammonterebbe per lo meno a gr. 1208 e l'azoto ueico a gr. 563.

Ho voluto anche calcolare la quantità di acido amido-dicianico dosando la calce che si trova allo stato salino nelle acque madri dense. In 100 gr. di queste acque esistono gr. 3.09 di calcio, il che darebbe un contenuto di gr. 13.13 di acido amido-dicianico per 100 gr. di acque, ma certamente questa quantità va diminuita perchè anche l'ammelina deve trovarsi nelle acque sotto forma di combinazione calcica e molto calcio deve pure esistere in forma di sali minerali derivanti da impurezze del Kalkstickstoff.

***

Dimostrata la presenza della dicianodiamide dell'urea, dell'acido amido-dicianico e dell'ammelina fra i prodotti della lisciviazione del Kalkstickstoff con acqua bollente mi è parso interessante ricercare se questi medesimi prodotti si formano durante l'evoluzione chimica che il Kalkstickstoff subisce nella sua conservazione. Per quanto si riferisce alla dicianodiamide è noto da lungo tempo che essa si forma per polimerizzazione anche della cianamide solida e recentemente il Perotti ([14]) ha riconfermato il fatto anche per il Kalkstickstoff. Bisognava ora vedere se l'urea, l'acido amidodicianico, l'ammelina si ritrovavano nel Kalkstickstoff conservato per qualche tempo allo stato solido, per es. in sacchi. A questo fine io ho impiegato un Kalkstickstoff vecchio di circa due anni, il cui contenuto in azoto totale era del 13,08 % e in azoto cianamidico era del 6,89 %; ossia che conteneva su 100 parti di azoto il 65,29 % di azoto sotto forma di combinazioni diverse dalla cianamide.

Trattamento con acido nitrico
della soluziore acquosa del Kalkstickstoff.

100 gr. del concime sono stati lisciviati in diverse volte con circa 4 litri di acqua fredda. Nelle acque di lisciviazione filtrate e riunite è stata precipitata la cianamide con nitrato d'argento ammoniacale. Il liquido dopo separazione della cianamide argentica è stato concentrato a bagno maria fino a volume di circa 100 cmc. e poi trattato con acido nitrico ed altra soluzione di nitrato d'argento per precipitare la quasi totalità della dicianodiamide sotto forma di dicianodiamide argentica. Nei 100 gr. di concime si sono ottenuti grammi 4,7968 di dicianodiamide (vedi in seguito il metodo per il dosamento della dicianodiamide).

Dopo filtrazione del sale d'argento della dicianodiamide, il filtrato è stato ancora concentrato a circa 25 cm^3 e nel liquido raffreddato si è cautamente aggiunto acido nitrico concentrato ottenendosi così una massa cristallina di nitrato d'urea; da cui si è potuto estrarre e identificare l'urea dopo demolizione con potassa alcoolica.

Trattamento con acido nitrico
della soluzione alcoolica di Kalkstickstoff.

500 gr. di concime sono stati trattati a diverse riprese con circa un litro di alcool a 95° in apposito apparecchio a rotazione. In queste condizioni la calciocianamide insolubile in alcool resta nel concime, mentre passa in soluzione buona parte della dicianodiamide e presumibilmente tutta l'urea solubilissima in alcool. Le diverse porzioni d'alcool filtrate sono state riunite e poi svaporate fino a cristallizzazione della dicianodiamide. La quantità di dicianodiamide pura (fondente a 204°) estratta dall'alcool fu di gr. 17,5 pari a gr. 3,5 per 100 gr. di concime. Il liquido da cui è stata separata la dicianodiamide, concentrato ancora fino a piccolo volume è stato precipitato con acido nitrico concentrato. Si è così ottenuta una massa cristallina di nitrati, che, dopo essere stata seccata prima alla temperatura ordinaria poi a 100°, risultò del peso di gr. 26. Da questa massa per mezzo della potassa alcoolica furono estratte abbondanti quantità d'urea fondente a 132°. Se tale massa di nitrati fosse esclusivamente costituita da nitrato d'urea, la quantità d'urea contenuta nel Kalkstickstoff risulterebbe del 2,53 %. Però assieme all'urea ottenuta dalla demolizione dei nitrati con potassa alcoolica cristallizza una base nettamente alcalina, igroscopica (melammina ?); per ottenere l'urea pura fondente a 132°, ho dovuto precipitare parzialmente con poco etere la soluzione alcoolica, e solo dal filtrato alcoolico-etereo portato a secco e ripreso con alcool ho ottenuto la cristallizzazione di sola urea Dalla piccola quantità di base alcalina che accompagna l'urea, posso presumere che l'urea, presente nel Kalkstickstoff adoperato in questa esperienza, si aggira intorno ai gr. 2 per 100 gr. di concime.

Trattamento con solfato di rame
della soluzione acquosa del Kalkstickstoff.
Identificazione dell'urea e dell'acido amido-dicianico.

Nelle due esperienze ora descritte il trattamento con acido nitrico è accompagnato da una decomposizione che si mostrò abbastanza viva nel caso della soluzione acquosa del Kalkstickstoff. Nel dubbio che il nitrato d'urea da me isolato non derivi da urea effettivamente presente nel Kalkstickstoff, ma si sia formato in

questa decomposizione, ho voluto per l'isolamento dell'urea impiegare un metodo ancora più blando, servendomi di una soluzione di solfato di rame per precipitare la cianamide e la dicianodiamide, sicchè eliminando poi l'eccesso di reattivo con acqua di barite mi è stato possibile ottenere l'urea direttamente per cristallizzazione.

Gr. 500 di Kalkstickstoff si sono trattati nel solito apparecchio a rotazione con circa 700 gr. di ghiaccio finamente pestato. Dopo fusione del ghiaccio e filtrazione alla pompa, il liquido ottenuto (circa 500 cmc.) è stato trattato con soluzione di solfato di rame per precipitare la cianamide aggiungendo acqua di barite sufficiente per neutralizzare l'acido solforico che mano mano si liberava nella reazione. Dopo aver separato alla pompa il precipitato nero del composto ramico della cianamide, il filtrato è stato concentrato e poi addizionato di altra soluzione di solfato di rame per precipitare la dicianodiamide. Dopo alcuni giorni di riposo si è avuta formazione di un deposito verdastro, in cui, insieme ad un precipitato leggero, era facile riconoscere i caratteristici cristalli dell'amido-dicianato di rame, i quali furono separati per decantazione ed identificati colle reazioni del biureto e del tiobiureto.

Il liquido ottenuto dalla filtrazione del deposito rameico, dopo trattamento con acqua di barite e idrogeno solforato si rapprese per concentrazione in una massa bianca da cui fu facile per ripetute cristallizzazioni dall'alcool ottenere urea purissima.

Ho pure fatto dei saggi per ricercare la presenza dell'ammelina nel Kalkstickstoff maturo di due anni. Facendo una soluzione nitrica oppure ammoniacale del concime e poi neutralizzando rispettivamente con ammoniaca e acido nitrico si ottengono i precipitati caratteristici dell'ammelina; purtuttavia in base soltanto a questi risultati io non mi credo autorizzato a ritenere che l'ammelina (e tanto meno la melammina) esistano nel Kalkstickstoff solido.

*
* *

Riassumendo, il Kalkstickstoff, che appena preparato contiene senza dubbio il suo azoto sotto forma di calciocianamide, abbandonato a se stesso ed esposto agli agenti atmosferici subisce una evoluzione lenta, per la quale la calciocianamide neutra $CaCN^2$ si

trasforma in calciocianamide acida e basica, in cianamido-carbonato di Ca, in urea, in dicianodiamide, in amido-dicianato di Ca e probabilmente in melammina e ammelina. Questa trasformazione si compie con grande rapidità, in poche ore, se si tratta il nuovo concime con acqua bollente.

A questo proposito credo opportuno riferire un' osservazione da me fatta, e che mi sembra possa avere una certa importanza dal lato tecnico ed analitico perchè rende possibile, a mio modo di vedere, un rapido apprezzamento della maturazione del nuovo concime. Facendo determinazioni di azoto nel Kalkstickstoff col metodo di Dumas si ottengono numeri inferiori a quelli dati col metodo Kjeldahl. Anzi da una serie di determinazioni di azoto fatte in diversi campioni coi due metodi mi è risultato costantemente, che più il concime è di fresco preparato maggiore è la differenza. Io credo verosimile che tale differenza indichi la quantità di calcio-cianamide neutra $CaCN^2$, ancora esistente nel concime, inquantochè questo prodotto, che si prepara appunto ad altissime temperature, può sfuggire alla combustione col metodo Dumas. Come si sa il cianamidato basico di calcio, l'urea, la dicianodiamide, l'amidodicianato di Ca e l'ammelina danno quantitativamente il loro azoto se bruciati con ossido di rame in canne da combustione. Per formarsi quindi un criterio sullo stato di maturazione del Kalkstickstoff io credo opportuno non soffermarsi alla determinazione di azoto col Kjeldahl, ma anche determinare l'azoto col metodo Dumas e l'azoto cianamidico.

In ogni caso resta dimostrato che il Kalkstickstoff è una mescolanza di molti prodotti a proporzioni variabili con l'età del concime. Volendo quindi studiare esattamente l'evoluzione chimica della cianamide di fronte a diversi agenti ho dovuto lasciar da parte il Kalkstickstoff e prepararmi soluzioni di cianamide pura col metodo da me superiormente descritto.

Prima di riferire su questa parte dei mio studio descriverò i metodi analitici impiegati.

Determinazione dell'azoto totale e dell'azoto ammoniacale. — Per determinare l'azoto totale si seguì il metodo Kjeldahl; per determinare l'azoto ammoniacale il metodo proposto dal Longi [15] ossia per distillazione su MgO nel vuoto a 38^0-40^0.

Determinazione dell'azoto cianamidico. — L'azoto cianamidico

fu determinato precipitando la cianamide con nitrato d'argento ammoniacale, raccogliendo nel filtro il sale biargentico, e lavando con acqua leggermente ammoniacale. Il precipitato veniva in seguito sciolto nello stesso filtro con acido nitrico diluito in modo da raccogliere in una bevuta la soluzione nitrica filtrata del sale biargentico. In questa soluzione dietro aggiunta di allume ferrico si faceva cadere goccia a goccia da una buretta una soluzione $^N/_{10}$ di solfocianato ammonico fino ad indicazione. Mol iplicando per 0,0021 il numero di cmc. impiegati si aveva la quantità di cianamide esistente nel liquido, moltiplicando per 0,0014 si aveva l'azoto cianamidico. Il metodo di Vohlhard, proposto dal Perotti ([16]) e che dà i medesimi buoni risultati, non si è potuto generalmente usare, perchè in presenza di estratto di terra e sopratutto di cloroformio ho trovato essere buona regola individualizzare completamente la cianamide mediante il comportamento affatto caratteristico del suo sale d'argento insolubile in ammoniaca e solubile in acido nitrico; inoltre il metodo di Vohlhard non può essere usato quando nella soluzione a lato della cianamide deve dosarsi o riconoscersi la diciano-diamide, l'urea, ecc...

Determinazione dell'azoto dicianodiamidico. — Il metodo recentemente proposto dal Perotti ([17]), per la determinazione della dicianodiamide non può avere alcun impiego in questo campo di studi perchè con la soluzione di nitrato mercurico precipita non soltanto la dicianodiamide, ma anche la cianamide, l'urea, l'ammoniaca e i sali ammoniacali, la diciandiamidina, l'acido amido-diciànico e probabilmente tutte le sostanze azotate, che possono avere un qualche rapporto col Kalkstickstoff. Indipendentemente da ciò anche operando con soluzioni di dicianodiamide affatto pura e mettendomi nelle stesse condizioni del Perotti ho potuto constatare che il metodo non dà risultati attendibili.

Essendo per il mio studio assolutamente indispensabile possedere un metodo che con sufficiente approssimazione mi desse le quantità di dicianodiamide esistente in un liquido anche in presenza di cianamide e di urea, io ho utilizzato per la sua determinazione quantitativa la proprietà che ha la dicianodiamide di precipitare con nitrato d'argento in presenza di acido nitrico sotto forma di finissimi filamenti solubili a caldo.

Ecco il procedimento da me seguito, procedimento che, se dal

punto di vista quantitativo non è molto sensibile, può però usarsi con sicurezza inquantochè solo la dicianodiamide fra tutti i prodotti derivanti dal Kalkstickstoff può formare col nitrato d'argento il caratteristico sale sopradescritto.

Eliminata la cianamide con nitrato d'argento ammoniacale, qualora essa sia presente, la soluzione viene concentrata a bagno maria fino a 40-50 cmc. e introdotta in un palloncino da 100 cmc. Si aggiungono 10 cmc. di acido nitrico al 25 %/₀ e un po' di soluzione concentratissima di nitrato d'argento: indi si porta a segno, si agita e si lascia stare alla temperatura del laboratorio fino al mattino seguente (le esperienze sono state condotte in aprile-maggio). Si filtra alla pompa, si lava con 2-3 cmc. di acqua acida per acido nitrico e sul precipitato sciolto in acqua calda e filtrato se è necessario, dopo aggiunta di allume ferrico ed acido nitrico, si fa cadere a goccia a goccia da una buretta una soluzione $^N/_{10}$ di solfocianato d'ammonio. Moltiplicando per 0,0084 il numero dei cmc. impiegati si ha la quantità di dicianodiamide contenuta nella soluzione.

Il sale argentico della dicianodiamide ($C^2N^4H^4AgNO^3$) non è perfettamente insolubile nell'acqua fredda e la sua solubilità è influenzata dalla quantità di acido nitrico presente. Ho quindi dovuto sempre operare in modo da avere dopo la precipitazione 100 cmc. di acque madri contenenti 10 cmc. di una soluzione di acido nitrico al 25 $^0/_0$. Ecco i risultati delle prove eseguite:

TAVOLA VII.

Soluzione di dicianodiamide al 26 °/₀₀ cm³	Urea al 10 °/₀₀ cm³	Acido nitrico al 25 °/₀ cm³	Nitrato d'argento al 6 °/₀ cm³	Acqua cm³	Volume totale cm³	Diciamodiamide contenuta nei 100 cm³ gr.	Diciamodiamide trovata nel sale d'argento gr.	Dicianodiamide rimasta nelle acque madri gr.	Media
40	—	10	40	10	100	1.04	0.9576	0.083	
30	—	10	30	30	100	0.78	0.6997	0.081	
20	—	10	20	50	100	0.52	0.4426	0.0774	0.081
10	—	10	10	70	100	0.26	0.17724	0.083	
10	10	10	10	60	100	0.26	0.179	0.081	
10	10	10	10	60	100	0.26	0.179	0.081	
10	10	20	10	50	100	0.26	0.194	0.066	0.066
10	10	20	10	50	100	0.26	0.194	0.066	

Da questi dati risulta che la quantità di dicianodiamide argentica che resta in soluzione non è influenzata nè dall'eccesso di nitrato d'argento nè dalla presenza di urea, ma è soltanto modificata dalla quantità maggiore o minore di acido nitrico. Facendo avvenire la precipitazione in un palloncino di 100 cmc. in presenza di 10 cmc. di acido nitrico al 25 % si debbono aggiungere 8 centigrammi alla quantità di dicianodiamide trovata nel precipitato argentico.

Determinazione dell'urea. — L'urea è stata identificata e dosata allo stato di nitrato e di ossalato d'urea e i procedimenti tecnici usati saranno descritti e discussi nei singoli casi. Qui in linea generale noterò che, se il riconoscimento anche di traccie di dicianodiamide allato dell'urea è sempre possibile, non è altrettanto possibile il caso inverso non avendosi per l'urea reazioni caratteristiche. Noterò pure che il dosamento dell'urea per pesata del nitrato e dell'ossalato è grossolanamente approssimativo, perchè per ottenere questi sali con assoluta garenzia della loro purezza si va incontro a forti perdite.

Azione dell'ammoniaca sulla cianamide. — Si fa una soluzione contenente gr. 5.25 di cianamide e gr. 4,55 di ammoniaca in 500 cmc. d'acqua. La quantità teorica dell'ammoniaca, volendo impiegare due molecole di ammoniaca per una molecola di cianamide, è di gr. 4,25. La soluzione è tenuta per un'ora e tre quarti nella stufa di Kock a 100°, tempo necessario perchè la reazione della cianamide scompaia dal liquido.

Si concentra a bagno maria fino a cristallizzazione con che si hanno gr. 1,5622 di dicianodiamide (punto di fusione 203°). Le acque madri addizionate di 10 cmc. di acido nitrico al 25 % e di 6 gr. di nitrato d'argento sono portate al volume di 100 cmc. e lasciate a se stesse per 24 ore. Si filtra alla pompa la dicianodiamide argentica ottenuta e si lava con poca acqua fredda. Sciolta in acqua bollente e filtrata essa richiede cmc. 264 di solfocianato ammorico $^{N}/_{10}$ che moltiplicati per il coefficiente 0,0084 danno gr. 2,2176 di dicianodiamide. Non è stato possibile dimostrare la formazione di altri prodotti in questa reazione.

Come prodotto dell'azione dell'ammoniaca sulla cianamide a 100° si ottiene probabilmente soltanto dicianodiamide della quale si è potuto identificare:

gr. 1,5622 come dicianodiamide cristallizzata.
gr. 2,2176 come dicianodiamide contenuta nel sale d'argento.
gr. 0,0800 come dicianodiamide nelle acque madri del sale d'argento.

gr. 3,8598 dicianodiamide totale. Il 73.5 % della cianamide impiegata si è dunque trasformata in dicianodiamide.

Azione dell'ossido di magnesio sulla cianamide. — Si pone in stufa di Kock per 8 ore a 100° una soluzione contenente gr. 5.25 di cianamide in 500 cmc. d'acqua insieme a gr. 7.50 di ossido di magnesio. Questo periodo di tempo è stato in un'esperienza precedente dimostrato necessario perchè la reazione della cianamide scompaia del tutto.

Il liquido è filtrato e portato a mille cmc. colle acque di lavaggio.

75 cmc. della soluzione addizionati con 10 cmc. di acido nitrico al 25 % e gr. 1.2 di nitrato d'argento e portati a 100 cmc. richiedono nella titolazione cmc. 32,5 di solfocianato ammonico $^{N}/_{10}$ che moltiplicati per il coefficiente 0,0084 dimostrano la presenza di gr. 0,273 più 0,08 uguali a 0,353 di dicianodiamide.

Nei 1000 cmc. sono dunque presenti gr. 4,70 di dicianodiamide ossia nell'azione dell'ossido di magnesio sulla cianamide l'89,52 % di questa si è trasformata in dicianodiamide.

In un'altra esperienza eseguita colle medesime quantità nelle medesime condizioni si sono ottenuti per cristallizzazione diretta del liquido gr. 3,9384 di dicianodiamide cristallizzata purissima del punto di fusione 205°. Le acque madri trattate con acido nitrico concentrato hanno dato gr. 1,7344 di un nitrato il quale dava la reazione della dicianodiamidina con solfato di rame e potassa. Questo nitrato è stato ricristallizzato ma non mi è stato possibile dimostrare la presenza dell'urea.

Azione della potassa caustica sulla cianamide. — Si pone in stufa di Kock per 5 ore a 100° una soluzione di gr. 5,25 di cianamide in 500 cmc. e gr. 7 di potassa caustica solida (calcolando all'incirca una molecola di potassa per una molecola di cianamide) In una esperienza precedente analogamente condotta questo periodo di 5 ore si era dimostrato necessario e sufficiente per far scomparire la reazione della cianamide dal liquido: inoltre da ana-

lisi orientative fatte si era dimostrato che in questa reazione della potassa non si forma affatto, nemmeno in minima traccia, dicianodiamide. Infatti il liquido non dà la reazione della dicianodiamide con $AgNO^3$ in soluzione nitrica nè dopo ebollizzione con acidi minerali dà la reazione della dicianodiamidina.

I 500 cmc. superiormente descritti vengono trattati nel modo seguente per il riconoscimento e la derminazione quantitativa dell'urea.

1° Si prendono cmc. 50 della soluzione e dopo neutralizzazione con acido nitrico diluito si distillano con gr. 5 di ossido di magnesio nel vuoto a 38°-40°: si ottengono gr. 0,0697 di ammoniaca ossia nei 500 cmc. sono presenti gr. 0,697 di ammoniaca.

2° I 450 cmc. residuali dopo passaggio di una corrente di anidride carbonica per trasformare l'idrato di potassio in carbobonato vengono portati quasi a secchezza ed estratti ripetutamente con alcool all'ebollizione. La soluzione alcoolica è divisa esattamente in due porzioni.

Nella prima porzione si identifica l'urea evaporando l'alcool fino a cristallizzazione. I cristalli fondono esattamente a 132°.

Nella seconda porzione si dosa l'urea allo stato di ossalato d'urea di cui si ottengono gr. 4,3642 in cristalli fondenti a 151°-152°, quantità che riportata a 500 cmc. corrisponde a gr. 9,700 di ossalato d'urea ossia a gr. 6,21 d'urea.

Per azione adunque della potassa sulla cianamide si ottengono da gr. 5,25 di cianamide gr. 6,21 di urea e gr. 0,697 di ammoniaca.

Azione dell'ossido di calcio sulla cianamide. — Lo studio di questa reazione è straordinariamente complicato, perchè non soltanto come prodotti diretti si formano urea e dicianodiamide, ma perchè in un secondo tempo la calce reagisce sulla dicianodiamide con formazione di altri prodotti quali l'amido-dicianato di calcio, l'ammelina, ecc.

In un palloncino da 500 cmc. contenente gr. 5,25 di cianamide e gr. 5 di ossido di calcio mantenuto per 6 ore nella stufa di Kock fino a scomparsa della reazione della cianamide, ho potuto col metodo del sale d'argento dosare gr. 1,33 di dicianodiamide, e dimostrare con certezza la presenza dell'urea.

Lo studio più esatto di questa reazione della più alta importanza in questo campo di studi è attualmente in corso.

Azione dell'acido solforico sulla cianamide. — Trattando una soluzione di cianamide con acido solforico nella proporzione di uno o due equivalenti di acido solforico per una molecola di cianamide e mantenendo la mescolanza nella stufa di Kock a 100° per $^3/_4$ o un'ora la reazione della cianamide scompare nettamente dal liquido. Dietro prove orientative ho potuto constatare che in questa azione la cianamide si trasforma completamente in urea ed in piccola porzione in ammoniaca evidentemente formatasi per ulteriore idrolisi dell'urea. Nel liquido non si ha affatto traccia di reazione nè di dicianodiamide, nè di dicianodiamidina.

La trasformazione della cianamide avviene abbastanza rapidamente anche a freddo.

Per studiare quest'azione si sono mescolati cmc. 250 di una soluzione di cianamide al 42 $^0/_{00}$ e cmc. 250 di acido solforico normale lasciando stare il tutto alla temperatura ordinaria ed eseguendo ad intervalli determinazioni di cianamide per seguirne la diminuzione di titolo.

Data della determinazione	Titolo in cianamide nei 500 cmc.
7 giugno (inizio dell'esperieza)	gr. 10,50
8 »	» 4,41
10 »	» 1,075
11 »	» 0.504
12 »	» 0,390
14 »	» traccie

A questo punto si son presi 200 cmc. della soluzione e dopo trattamento con barite e con anidride carbonica e lavaggio accurato dei precipitati di solfato e carbonato di bario si sono concentrati a piccolo volume.

Per azione dell'acido nitrico concentrato si sono ottennti gr. 9,076 di nitrato d'urea del punto di fusione 138-138 $^1/_2$ invece di gr. 12,3. (calcolati dalla cianamide esistente nel liquido).

Una determinazione di ammoniaca eseguita con potassa titolata e alizarina ha dimostrato che appena una ventesima parte dell'acido solforico è contenuto sotto forma di solfato d'ammonio.

Ho voluto anche studiare l'influenza di diverse quantità di acido solforico sull'andamento di questa reazione e benchè tale studio debba ancora essere completato raccolgo nella tavola seguente i risultati ottenuti.

TAVOLA VIII

Numero della bevuta	Composizione del liquido			Quantita' di cianamide contenuta nei 200 cm³											
	Soluzione di cian. al 42 °/₀₀	Acido Solforico normali cm³	Acqua cm³	13 Giugno inizio esperienza	15 Giugno	17 Giugno	19 Giugno	21 Giugno	23 Giugno	25 Giugno	27 Giugno	2 Luglio	10 Luglio	20 Luglio
I	100	100	0	4.2	1.26	0.285	traccie	—	—	—	—	—	—	—
II	100	50	50	4.2	2.26	1.09	0.336	0.302	0.268	traccie	—	—	—	—
III	100	25	75	4.2	3.10	2.01	1.764	1.170	0.798	0.546	0.462	0.378	traccie	—
IV	100	12.5	87.5	4.2	3.69	2.84	2.52	2.01	1.55	1.26	1.17	1.13	1.05	1.08

Azione dell'acido nitrico sulla cianamide. — Da prove orientative si era già dimostrato che in quest'azione si forma dalla cianamide soltanto urea e piccole quantità di nitrato d'ammonio senza affatto traccie di dicianodiamide o dicianodiamidina.

Per le determinazioni quantitative si è preparata una soluzione contenente gr. 5,25 di cianamide e gr. 15,75 di acido nitrico (calcolato per due equivalenti) e si è mantenuta a 100° nella stufa di Kock per due ore, tempo dimostrato sufficiente per la completa demolizione della cianamide.

Dal palloncino si sono prelevati 50 cmc. che distillati con gr. 5 di ossido di magnesio a 38°-40° nel vuoto hanno prodotto gr. 0,0624 di ammoniaca per cui nei 500 cmc. esistono gr. 0,624 sotto forma di nitrato d'ammonio.

Gli altri 450 cmc. sono concentrati a bagno maria fino a cristallizzazione del nitrato d'urea. Le acque madri trattate con acido nitrico concentrato hanno prodotto un'altra discreta quantità di nitrato d'urea: le due quantità ottenute ammontavano a gr. 10,792 e fondevano precisamente a 139°-140°.

Ciò nonostante si è voluto identificare l'urea demolendo il nitrato con potassa alcoolica facendo passare una corrente di anidride carbonica per cui svaporando la soluzione alcoolica si è avuta l'urea nei suoi cristalli caratteristici fondenti a 132°.

Azione dell'acido acetico sulla cianamide. - In due palloncini da 500 cmc. si versano rispettivamente cmc. 125 di una soluzione di cianamide al 42 ‰ (gr. 5,25 di cianamide) e cmc. 215,6 di una soluzione di acido acetico al 69,6 ‰ (gr. 15 di acido acetico). Il primo palloncino che dovrà servire per le prove orientative è portato poi a segno con acqua distillata mentre non si porta completamente a segno il secondo palloncino che dovrà servire per le prove quantitative, aspettando per ciò fare che tutta la cianamide sia scomparsa.

Si pongono i due palloncini in stufa di Kock a 100° per 7 ore continue al giorno. Ogni mattina si fa una determinazione del titolo di cianamide.

Data della determinazione	Titolo della cianamide in 500 cmc.
Giugno 24 (inizio)	5,25
» 25	2,21
» 26	1,78
» 27	1,42
» 28	1,11
» 29	0,856
» 30	0,688
Luglio 1	0,588
» 2	0,478
» 3	traccie
« 4	traccie
» 5	scomparsa

Dopo 84 ore di permanenza nella stufa di Kock (con 11 intervalli di 17 ore) la cianamide è dunque demolita in presenza di acido acetico.

Dietro prove qualitative si è dimostrato l'assoluta assenza di dicianodiamide e di dicianodiamidina: evaporando la soluzione si è avuta una massa sciropposa incristallizzabile, in cui non è stato possibile dimostrare la presenza dell'urea. Ecco il risultato dell'analisi quantitativa.

Dal secondo palloncino si son presi 25 cmc. che distillati nel vuoto a 38°-40° in presenza di ossido di magnesio hanno dato gr. 0,1683 di ammoniaca, quindi nell'intero palloncino sono presenti gr. 3,366 di ammoniaca in combinazione certamente con l'acido acetico (pari a gr. 2,772 di azoto ammoniacale).

Dal medesimo palloncino si sono presi cmc. 25 di soluzione i quali trattati con il metodo Kjeldahl hanno dato gr. 0,1785 di azoto quindi nei 500 cmc. esistevano gr. 3,57 di azoto totale, mentre la quantità d'azoto iniziale cioè esistente nei gr. 5,25 di cianamide impiegata è gr. 3,50.

Dei gr. 3,57 di azoto totale trovati con il metodo Kjeldahl si sono dunque potuti identificare soltanto gr. 2,772 sotto forma di azoto ammoniacale, i rimanenti gr. 0,798 sono certamente nel liquido sotto forma di urea di cui però non mi è stata possibile l'identificazione.

Evidentemente l'urea resiste all'azione dell'acido acetico poco

più della cianamide dimodochè man mano che essa si forma viene ulteriormente idrolizzata in acetato d'ammonio.

Azione dell'acqua sulla cianamide. — Si versano in tre palloncini tarati da 500 cmc. 125 di una soluzione al 42 ‰ (pari a gr. 5,25 di cianamide). Uno solo di questi palloncini che dovrà servire per le prove quantitative non si porta completamente a segno con acqua distillata: altri due vengono portati a segno e tutti si tengono in stufa di Kock per 56 ore ossia per otto giorni e per sette ore continue al giorno fino a scomparsa della reazione della cianamide, di cui giornalmente si faceva la reazione nei saggi prelevati dal primo palloncino.

Il contenuto del secondo palloncino fu svaporato a bagno maria fino a cristallizzazione con chè si ottennero gr. 2, 1474 di dicianodiamide purissima fondente a 205°; nelle acque madri non fu possibile riconoscere la presenza dell'urea.

Il terzo palloncino fu adibito per le prove quantitative.

25 cmc. della soluzione sono stati distillati a 38°-40° nel vuoto sopra ossido di magnesio ottenendosi così gr. 0,0085 di ammoniaca il che dà per l'intero palloncino un contenuto in ammoniaca di gr. 0,170.

75 cmc. della soluzione sono stati, in un palloncino da 100 cmc. addizionati di 10 cmc. di acido nitrico al 25 % e di circa gr. 4 di nitrato d'argento: il palloncino è stato poi portato a segno. Dopo filtrazione della dicianodiamide argentica questa è stata dosata con il solito metodo: sono occorsi cmc. 70,7 di solfocianato ammonico $^N/_{10}$ per l'indicazione; quindi nei 75 cmc. erano presenti gr. 0,594 + 0,08 uguali a gr. 0,674 di dicianodiamide da cui si calcola un contenuto di gr. 4,492 di diciandiamide nell'intero palloncino.

***

In seguito ai risultati di questo studio sul comportamento chimico della cianamide si può come prima conclusione ritenere che questa sostanza è per via chimica facilmente scomponibile. Soltanto in assenza di acidi e di basi e alla temperatura ordinaria una soluzione di cianamide può conservare inalterato il suo titolo per anni ed anni, però anche in assenza di acidi e di basi se si mantiene una soluzione di cianamide pura a 100° per 60 ore essa

si scompone totalmente, e concentrando la soluzione, cristallizza la dicianodiamide. Da una soluzione contenente gr. 5,25 di cianamide io ho ottenuto gr. 4,492 di dicianodiamide.

In presenza delle basi la scomposizione della cianamide in soluzione di circa l'1 % procede molto più rapidamente. Nel caso dell'ammoniaca, potassa, ossido di Ca, di Mg, bastano rispettivamente 1 $^3/_4$, 5, 6, 8 ore, perchè la reazione della cianamide scompaia dalla soluzione. Ma ciò che veramente sorprende in questo campo è l'assoluta diversità di comportamento che presenta la cianamide a seconda che è trattata con basi forti o con basi deboli. Nel trattamento con ammoniaca e con ossido di Mg, nelle condizioni sopradescritte, si forma quasi esclusivamente dicianodiamide (rispettivamente il 73,5 % e l'89,52 %) nè a me è stato possibile isolare e identificare l'urea non ostante la pratica acquisita in questo genere d'indagini. Invece con la potassa, base fortemente dissociata, la cianamide si trasforma completamente in urea, senza che si formi nemmeno una traccia di dicianodiamide. La calce ha un comportamento intermedio inquantochè dà origine a tutti e due i prodotti: l'urea e la dicianodiamide. Inoltre nel caso della calce il fenomeno è reso più complicato dal fatto che la calce attacca la dicianodiamide con formazione di ammoniaca, acido amidodicianico ed ammelina.

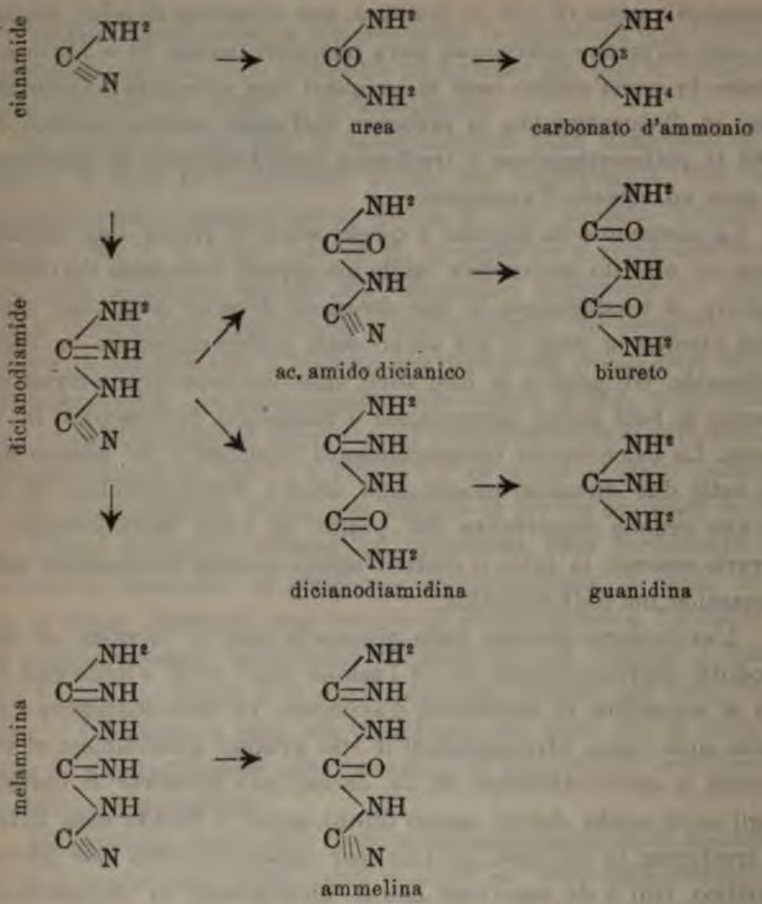
In presenza degli acidi forti la decomposizione della cianamide avviene anche più rapidamente e, come nel caso della potassa, con formazione esclusiva di urea che poi a sua volta è parzialmente saponificata nel corrispondente sale di ammonio. Gli acidi deboli attaccano la cianamide con grande lentezza, ma, a parte la differenza di velocità, l'andamento chimico della reazione è sostanzialmente identico. Invero sotto l'azione dell'acido acetico dopo 84 ore di permanenza nella stufa di Kock la cianamide è completamente trasformata in acetato d'ammonio, ma, poichè mai durante questo attacco il liquido presenta la reazione della dicianodiamide e della dicianodiamidina, deve ritenersi che, analogamente agli acidi forti, l'acido acetico trasformi la cianamide in urea, la quale poi nella lunga durata della reazione viene completamente idrolizzata in acetato d'ammonio. E' veramente rimarchevole il confronto fra l'azione della pura acqua a 100° sulla cianamide pura e l'azione di una soluzione d'acido acetico a 100°. La

cianamide resiste di più di fronte a una soluzione di acido acetico, che non all'azione dell'acqua pura (rispettivamente 84 e 56 ore) e mentre in quest'ultimo caso si ha quasi una completa polimerizzazione in dicianodiamide, la presenza dell'acido acetico inibisce del tutto la polimerizzazione e trasforma completamente la cianamide in urea ed acetato d'ammonio.

La cianamide in seguito a questi studi si rivela non soltanto come un edifizio molecolare labile ma capace, a seconda dei diversi reattivi, di trasformarsi in due direzioni diverse ossia nel senso della idrolisi in urea, o nel senso della polimerizzazione in dicianodiamide. Gli acidi e le basi forti agiscono nella prima direzione, mentre le basi deboli (ammoniaca e magnesia) favoriscono la seconda. La calce ha un comportamento intermedio in quanto agisce nelle due direzioni producendo urea e dicianodiamide, il che ha una grande importanza del punto di vista batteriologico ed agrario essendo la calce il reattivo effettivamente funzionante sulla cianamide nel Kalkstickstoff.

L'evoluzione chimica della cianamide non si arresta ai due prodotti soprannominati. Sotto l'azione degli acidi e delle basi l'urea si saponifica in carbonato d'ammonio. La dicianodiamide a sua volta colla calce, idrolizzandosi il suo gruppo guanidinico, si trasforma in amido-dicianato di Ca, da cui può formarsi il biureto: cogli acidi anche deboli, anche diluiti, anche a freddo essa invece si trasforma in dicianodiamidina per saponificazione del gruppo nitrilico. Qui è da osservare che il bicarbonato di dicianodiamidina, anche a temperature possibili nel terreno agrario, diventa facilmente carbonato di guanidina.

Nel seguente quadro è schematicamente esposta l'evoluzione chimica della cianamide quale in condizioni naturali e concrete può effettuarsi nel Kalkstickstoff.



In questo quadro a me sembra particolarmente degno di attenzione il fatto che dalla cianamide, sostanza velenosa e che come derivato dal cianogeno appartiene al gruppo dei più energici veleni protoplasmatici, si formino così facilmente prodotti che come l'urea, il biureto, la guanidina si riscontrano pure nel metabolismo cellulare.

***

La constatazione della presenza dell'urea fra i prodotti dell'evoluzione chimica della cianamide rende facile l'interpretazione di alcuni fatti fondamentali rimasti oscuri in questo campo.

In primo luogo resta spiegato con assoluta chiarezza il meccanismo d'azione per cui i batteri possono intervenire nella scom-

posizione della cianamide. Dalle mie prime otto esperienze era risultato che oltre all'influenza della calce e del terreno agrario, un'altra causa entrava spesso in azione per decomporre la cianamide e di questa causa si erano esattamente studiate le tre condizioni determinanti. Una soluzione di cianamide pura alla temperatura ordinaria è praticamente inalterabile, ma se invece s'impiega una soluzione di Kalkstickstoff trattato con anidride carbonica (ossia una soluzione in cui allato alla cianamide siano i prodotti secondari con cui essa si trova nel Kalkstickstoff) e si aggiunge un sostrato nutritivo per i batteri e si innesta con terreno vegetale, allora, quando coesistono tutte tre le suddette condizioni, si ha che a poco a poco la cianamide scompare dal liquido.

Dimostrata la presenza dell'urea nel nuovo concime la spiegazione di questo fenomeno è ovvia. Evidentemente nelle sopradescritte condizioni per attività di qualche specie urofaga, esistente sempre nel terreno agrario, si determina la fermentazione ammoniacale dell'urea, preesistente nel Kalkstickstoff, mentre l'ammoniaca, che così man mano si forma, per via puramente chimica attacca la cianamide come è stato dimostrato nell'esperienza VIII.

La cianamide per se stessa non è attaccata dai batteri, ma nella sua maturazione essa dà origine a prodotti di trasformazione quale l'urea, che sono facilmente ammonizzati per attività batterica: quindi è soltanto in secondo tempo e in maniera indiretta, che i batteri intervengono nel fenomeno.

Se ora dalle esperienze di laboratorio fatte « in vitro » con cianamide pura, in condizioni esattamente determinate scendiamo alle condizioni naturali, in cui il Kalkstickstoff s'impiega nella pratica agraria, l'intervento dei batteri nella scomposizione del nuovo concime assume forse un valore ancora più elevato. Invero nel terreno agrario ferve continuamente un complesso movimento fermentativo che conduce l'azoto organico in esso esistente alla sua mineralizzazione, alla sua ammonizzazione, cosicchè il Kalkstickstoff sotterrato nel terreno oltre alla provvista della calce e di prodotti ammonizzabili (urea ecc.) che porta con se, oltre all'influenza delle forze chimiche, fisiche e fisico-chimiche, che sono in atto nel terreno stesso, trova in questo numerosi processi fer-

mentativi, il cui prodotto finale, l'ammoniaca, è stato dimostrato capace di decomporre la cianamide.

Intesa in questo senso, la compartecipazione dei batteri nella trasformazione agraria del Kalksickstoff è certamente ammissibile e se è di azione indiretta e d'importanza secondaria nell'attacco della cianamide come tale, molto probabilmente essa entra prevalentemente in giuoco nella ammonizzazione dei prodotti (urea, dicianodiamide ecc.) che si formano per via puramente chimica dalla cianamide.

L'osservazione del Loehnis, che di due palloncini contenenti una soluzione di Kalkstickstoff quello innestato con terra presenta una maggiore quantità di ammoniaca che non quello mantenuto sterile è indiscutibimente esatta e di questa constatazione, fondamentale negli studi sul nuovo concime, va reso al Loehnis tutto il merito, ma l'interpretazione da lui data del fenomeno e da tutti accettata è erronea, inquantochè viene scambiata per fermentazione o scomposizione ammoniacale della cianamide ciò che è fermentazione ammoniacale dell'urea o delle altre sostanze ammonizzabili, che si formano o durante la maturazione del concime allo stato solido o durante l'evoluzione chimica che esso subisce non appena entra in soluzione.

Oltre la spiegazione del meccanismo, con cui i batteri possono contribuire alla mineralizzazione della cianamide, la constatazione dell'urea fra i prodotti dell'evoluzione chimica della cianamide modifica radicalmente le nostre conoscenze sulle trasformazioni agrarie del Kalkstickstoff.

In questa questione non parlerò degli altri prodotti da me riscontrati nella evoluzione della cianamide, come l'acido-amido-diciapico e l'ammelina perchè il loro studio batteriologico e agrario è ancora in corso e non vorrei complicare maggiormente la discussione di un argomento già per se stesso abbastanza difficile a svolgersi: parlerò soltanto dell'urea e della dicianodiamide, prodotti che si originano direttamente dalla cianamide, il primo per idrolisi, il secondo per polimerizzazione.

Per quanto si riferisce all'urea era noto che sotto l'azione degli acidi diluiti la cianamide s'idrolizza in urea, ma nessuno, a mia conoscenza, aveva studiato l'azione delle basi, sicchè, nello studio della calciocianamide, ancora non si era studiata l'azione

della calce sulla cianamide. Le mie ricerche hanno dimostrato che in quest'azione si forma urea insieme ad altri prodotti.

Da un punto di vista puramente teoretico il Löhnis ha ammesso che l'urea doveva considerarsi come un prodotto intermedio dell'idratazione della cianamide e col suo acume ha tentato di porre in rapporto la sua pretesa fermentazione ammoniacale della cianamide colla fermentazione ammoniacale dell'urea, ma egli trova che i più attivi fra i batteri che decompongono la cianamide agiscono debolmente sull'urea, mentrechè l'Urobacillus Pasteur, il decompositore dell'urea per eccellenza, non agisce sulla cianamide. Anche l'Immendorf e il Thielebein ([18]) paragonano le due fermentazioni e scrivono: La trasformazione del Kalkstickstoff per mezzo dei batteri è simile a quella dell'urea e forse in questa trasformazione l'urea si forma come corpo intermediario: se ciò avviene, l'urea viene subito decomposta e trasformata in carbonato d'ammonio ». E' chiaro, che tali elucubrazioni hanno per scopo di stabilire un riavvicinamento fra la pretesa idrolisi batterica del gruppo nitrilico, e la ben nota e assodata idrolisi batterica della carbamide, ma, comunque, esse implicano sempre, che il medesimo batterio compia successivamente le due idratazioni:

$$\text{I.}\quad C\begin{matrix}\diagup NH^2 \\ \equiv N\end{matrix} + H^2O = CO\begin{matrix}\diagup NH^2 \\ \diagdown NH^2\end{matrix}$$

$$\text{II.}\quad CO\begin{matrix}\diagup NH^2 \\ \diagdown NH^2\end{matrix} + 2H^2O = CO^3\begin{matrix}\diagup NH^4 \\ \diagdown NH^4\end{matrix}$$

Invece le mie ricerche dimostrano, che il Kalkstickstoff, anche allo stato solido e in soluzione, spontaneamente, senza intervento batterico, si trasforma, almeno parzialmente, in urea. Se questa trasformazione fosse completa, il nuovo concime avrebbe un valore concimante paragonabile a quello delle orine. La massima parte infatti dell'azoto assimilato nell'economia animale abbandona l'organismo sotto forma di urea e l'urea va considerata come una sostanza organica già ai confini del mondo minerale, per la cui ammonizzazione esistono in natura meccanismi microbiomichici rapidi, sicuri, sempre a portata. Se il Kalkstickstoff si trasformasse integralmente in urea o se potessero trovarsi e realizzarsi nella

pratica le condizioni, per cui questa trasformazione diventasse per quanto più possibile completa, la questione della sua utilizzazione agraria, sarebbe, già a priori, completamente risoluta e anzi il nuovo concime, quantunque preparato da calce, carbone e azoto dell'aria, quantunque prodotto artificialmente nelle officine umane, verrebbe subito ad assumere il primo posto fra i concimi a base di deiezioni animali, che la lunga esperienza dei secoli ha riconosciuti così utili per l'agricoltura.

Ma le cose, purtroppo, non decorrono così semplicemente. Solo gli acidi e le basi forti come la potassa possono trasformare totalmente la cianamide in urea e questi agenti non sono in atto in natura.

In questo lavoro io ho posto in rilievo tre fattori, che in condizioni, diciamo così, naturali decompongono la cianamide: ossia il terreno agrario, con cui il concime vien posto a contatto, il calcio, che è contenuto nel concime in combinazione organica e l'ammoniaca, sia, che questa derivi dalla stessa cianamide o dai suoi prodotti di trasformazione, sia che si produca nel terreno agrario durante il normale processo di ammonizzazione. Ora nessuno di questi fattori probabilmente è in grado di decomporre la cianamide totalmente o prevalentemente in urea.

Circa il calcio io non ho ancora potuto sormontare le difficoltà, che si oppongono al dosamento anche approssimativo dei prodotti, che si formano nella complicata reazione, ma certamente insieme all'urea esiste la dicianodiamide e probabilmente in misura prevalente sia che la reazione si compia in soluzione, sia che si compia a secco durante la conservazione del Kalkstickstoff solido.

Circa all'azione dell'ammoniaca sulla cianamide io riferirò il risultato di una esperienza. Nella esperienza VIII io aveva trovato che in una soluzione di cianamide pura al 0,433 ‰ contenente soltanto l' 1 ‰ di ammoniaca, lasciata a sè, alla temperatura ordinaria o a 30°, dopo alcune settimane la cianamide scompariva totalmente. Ho voluto ricercare in quali prodotti essa cianamide si fosse trasformata e, mentre la ricerca dell'urea è stata negativa, ho potuto dosare la dicianodiamide col metodo del sale d'argento ed ho ottenuto gr. 0,388 di dicianodiamide ‰, ossia ho constatato che l'89,8 % della cianamide iniziale si era trasformato in dicia-

nodiamide per la sola presenza di ammoniaca diluitissima alla temperatura ordinaria.

A meno che dunque il terreno agrario non possegga in sè la virtù d'idrolizzare la cianamide in modo, che nel sotterramento del concime l'idratazione venga a prevalere sulla tendenza alla polimerizzazione, argomento questo che ho in corso di studio, si deve per ora ritenere, che per l'influenza degli altri due fattori la formazione di dicianodiamide prevalga sulla formazione di urea.

In ogni caso la dicianodiamide è nel Kalkstickstoff e in esso stesso ha le condizioni riconosciute adatte per la sua formazione.

Siamo così condotti al vivo della questione ossia alla discussione del valore agrario della dicianodiamide.

Essendo universalmente noto che la cianamide con estrema facilità si polimerizza in dicianodiamide, fin dal primo apparire del nuovo concime fu discussa l'influenza della sua formazione. Così il Gerlack (19) e il Tacke (20) ascrissero alla dicianodiamide gli effetti disastrosi delle concimazioni con Kalkstickstoff nei terreni acidi, il Löhnis fece dipendere dalla formazione di dicianodiamide i gravi danni recati alle piante dalle somministrazioni in copertura del nuovo concime e l'Immendorf e Thielebein (21) la definirono come sostanza velenosa per le piante e inattaccabile dai batteri.

Anzi questi due ultimi autori nel loro lavoro dissimulano completamente l'azione velenosa, che la cianamide come tale spiega di fronte alla germinazione dei semi e allo sviluppo delle piante, attribuendo quest'azione velenosa alla presenza dell'idrogeno fosforato e dell'acetilene nel Kalkstickstoff e all'azione caustica della calce; cosicchè essi dettero corpo all'idea, che la dicianodiamide fosse l'unico ed esclusivo pericolo, il vero spauracchio, nelle concimazioni con Kalkstickstoff. Io, fin dal 1906, nella mia precedente pubblicazione sull'argomento (22) sono insorto risolutamente contro questo modo di vedere, perchè esso non corrisponde assolutamente, almeno nella forma in cui è espresso, alla realtà delle cose e contrariamente ai due sopracitati autori e alle idee dominanti ho sostenuto che mentre la cianamide è velenosa per le piante ed inattaccabile dai batteri, la dicianodiamide è utilizzabile dalle piante e attaccabile dai batteri. E invero attualmente è riconosciuto da tutti, che la cianamide sia un vero veleno vegetale e anche l'Immendorf nella sua monografia del 1907 è costretto ad ammetterlo.

Che poi la cianamide sia inattaccabile dai batteri io credo di averlo dimostrato esaurientemente in base alle esperienze esposte in questo lavoro.

Invece la questione sul valore agrario della dicianodiamide è ancora aperta. I fatti sperimentali da me adottati nel mio precedente lavoro a sostegno della mia tesi si limitavano alla constatazione, che le piante e i batteri si sviluppano in soluzioni nutritive contenenti rispettivamente il 0,017 % e il 0,0341 % di azoto dicianodiamidico. Nel caso dei batteri io ho aggiunto, che nei tubicini innestati dopo alcuni giorni scompariva la reazione della dicianodiamide (nitrato d'argento e acido nitrico) mentre essa permaneva nei tubicini di controllo, ma si noti, che alla concentrazione del 0,0342 % di azoto dicianodiamidico tale reazione è proprio ai suoi estremi limiti di sensibilità sicchè anche un piccolo consumo di dicianodiamide da parte dei batteri può determinare la scomparsa della reazione. E infatti nei tubicini a concentrazione tripla io ho semplicemente detto, che i batteri « si sviluppano » perchè anche dopo molte settimane non mi fu possibile dimostrare la scomparsa della reazione della dicianodiamide. Sono costretto ad entrare in questi dettagli per dimostrare come in quel mio lavoro preliminare io non abbia inteso sostenere, che i batteri da me studiati ammonizzassero direttamente la dicianodiamide, come ad esempio i batteri dell'urea ammonizzano l'urea. Io ho anzi esplicitamente sostenuto il contrario adoperando le parole « la dicianodiamide è attaccata dai batteri: da essa può dunque cominciare l'evoluzione biochimica del concime » « il nuovo concime deve subire nel terreno un'evoluzione puramente chimica prima di entrare nel ciclo delle fermentazioni batteriche, che lo condurranno alla sua mineralizzazione completa ». Non solo i fatti da me constatati, ma anche le parole da me adoperate per commentarli « evoluzione biochimica » « ciclo di fermentazioni batteriche » dimostrano evidentemente, che io ho fin d'allora considerato l'azione batterica sulla dicianodiamide come un fenomeno complesso e lento. costituito da una serie di termini diversi e succedentisi l'un dietro l'altro, analogo al processo batterico d'ammonizzazione dell'humus [1].

[1] Sono lieto che il Perotti oltre che confermare i fatti sperimentali da me trovati intorno alla dicianodiamide abbia in proposito emesso una spiegazione, che a me pare in gran parte accettabile, almeno in quanto rappresenta

Ora, dopo aver dimostrato la presenza dell'urea fra i prodotti della trasformazione chimica del Kalkstickstoff, è possibile paragonare questo concime allo stallatico, perchè tanto il secolare concime dei nostri campi, quanto il nuovo prodotto dell'industria umana, importati nel terreno agrario, mostrano possedere due forme di azoto, una di effetto rapido e pronto, l'altra di evoluzione lenta. Però, se i buoni effetti dello stallatico si esplicano a beneficio delle coltivazioni anche a parecchi anni di distanza dalla somministrazione, ciò deve essere ancora dimostrato per la dicianodiamide e noi siamo ben lontani da ciò. Anzi quasi tutti gli sperimentatori accettano attualmente la tesi dell'Immendorff considerando la dicianodiamide come un energico veleno vegetale del tutto inattaccabile dai batteri. Solo il Perotti ([23]) nei suoi ultimi lavori e recentemente O. Loew ([24]) nella sua pubblicazione « Sull'azione fisiologica della dicianodiamide » hanno decisamente abbracciata la mia opinione e sostenuto con numerose esperienze, che la dicianodiamide è utilizzabile dalle piante e assimilabile dai batteri.

***

Per conchiudere, la cianamide, se da una parte, dal punto di vista biologico, è velenosa per le piante e inattaccabile per i batteri, dall'altra parte, dal punto di vista chimico, è un edificio molecolare labile, capace, in condizioni determinate, di trasformarsi in due direzioni diverse o nel senso della sua idratazione o nel senso della sua polimerizzazione o producendo urea o producendo dicianodiamide. Ambedue questi prodotti di trasformazione sono ammonizzabili: l'urea rapidamente, con meccanismi microbiochimici definiti, sicuri, diffusi in natura, l'altra con evoluzione lenta, graduale, di cui soltanto il primo termine è sperimentalmente assodato ossia lo sviluppo di batteri in terreni culturali contenenti unicamente azoto dicianodiamidico, il che per lo meno implica la

---

lo sviluppo logico e naturale dei fatti da me osservati e delle idee da me espresse. Circa però la questione di priorità, che egli solleva nel Centr. f. Bact., II, Abth., fascicolo di giugno 1908, sono sicuro, che egli, dopo aver preso più esatta conoscenza della letteratura dell'argomento, vorrà nella sua cortesia rettificare le sue asserzioni, non appena avrà occasione di fare qualche altra pubblicazione sull'argomento.

trasformazione di questo azoto in azoto proteico e la successiva sua mineralizzazione finale. Tutti e due questi prodotti, almeno nelle dosi agrarie, sono innocui per la vegetazione, sicchè la loro formazione costituisce uno svelenamento completo del Kalkstickstoff.

Il problema del Kalkstickstoff viene così complicato. Finora, conosciuta la velenosità della cianamide, gli sforzi degli agrari hanno mirato unicamente ad ottenere la trasformazione del nuovo concime in modo che il terreno agrario rimanesse svelenato e fosse resa posibile la semina e lo sviluppo vegetale, senza tener conto, che tale effetto può essere raggiunto mediante due processi diversi, ossia tanto con la polimerizzazione; che coll'idratazione della cianamide. Ora invece, per l'avvenire del nuovo concime, è necessario determinare esattamente il valore agrario dei due processi evolutivi, in che rapporto essi si svolgano, uno accanto all'altro, col variare delle condizioni agrarie, quale sia l'optimum raggiungibile in questo rapporto e, soprattutto, se il fabbricante o l'agricoltore possono intervenire nel fenomeno dirigendo, con acconci trattamenti e modalità di impiego, l'evoluzione chimica della cianamide verso quel rapporto che sarà riconosciuto il migliore per le coltivazioni agrarie.

LETTERATURA.

(1) S. F. Ashby, Journ. of agric. Science, 1903, Bd. 1, pag. 358.

(2) J. Behrens, Deutsch. landw. Presse, 1905, pag. 770.

(3) Perotti R., Archivio di farm. sperim e scienze affini, agosto 1906.

(4) Kappen, Fühlings landw. Zeitung, 1907, pag. 122

(5) Ulpiani C., Rendic. Soc. chimica di Roma, N. 4, 1906.

(6) Stutzer, Landw. Versuchsstat., Bd. LXVI, 1907, pag. 286.

(7) Perotti R., Archivio di farm. sperim. e scienze affini, agosto 1906.

(8) Kappen, Fühlings landw. Zeitung, 1907, pag. 275.

(9) Wagner P., Die landw. Versuchstat., Bd. LXVI, 1907, pag. 286.

(10) Kappen, Fühlings landw. Zeitung, 1907, pag. 122.

(11) Remy, Deutsche landw. Presse, 1907, N. 6, pag. 40.

(12) Immendorf e Kempschi, Calciumcyanamid des. Düngemittel, Stuttgart, 1907.

(13) Ulpiani C., Rendic. Soc. chimica di Roma, N. 4, 1906.

(14) Perotti R., Rendic. R. Accademia dei Lincei (5), volume XV, 1906, sem. I, pag. 48.

(15) Longi A., Gazzetta chimica italiana, Vol. 15, 1885, pag. 117.

([16]) Perotti R., Gazzetta chimica italiana, XXXV, II, 1905.
([17]) Perotti R., Rendic. Soc. chimica di Roma, 1906.
([18]) Immendorff e Thielebein, Fühlings. landw. Zeitung, 1905, pag. 793.
([19]) Gerlach, Landw. Presse, 1903, pag. 367.
([20]) Tacke, Mitteil. d. Vercues. z. Förd. d. Moorkultur., 1903, pag. 347.
([21]) Immendorff e Thielebein, Fühlings Landw. Zeitung. 1905, pag. 793.
([22]) Ulpiani C., Rendic. Soc. chimica di Roma, N. 4, 1906.
([23]) Perotti R., Centr. f. Bact., II, Abth., febbraio 1907.
Perotti R., Centr. f. Bact., II, Abth., febbraio 1908.
([24]) O. Löw, Chem. Zeitung, 1908, N. 57.

Portici, R. Stazione chimico-agraria sperimentale, 31 luglio 1908.

Trasformazione del fenilmononitrometano in fenildinitrometano.

Nota di G. PONZIO.

(*Giunta il 5 giugno 1908*).

Malgrado che il fenilmononitrometano $C_6H_5 . CH_2NO_2$ sia stato, in questi ultimi anni, soggetto di studio per parte di molti chimici, tuttavia da nessuno ne fu sinora tentata la trasformazione in fenildinitrometano $C_6H_5 . CHN_2O_4$

Non credo quindi del tutto inutile, per la conoscenza dei due composti così strettamente collegati fra di loro, il riferire brevemente come io abbia risolta la questione preparando dapprima il fenildibromomononitrometano e facendo poi agire su questo il nitrito potassico in presenza di potassa alcoolica

$$C_6H_5 . CH_2NO_2 \longrightarrow C_6H_5 . CBr_2NO_2 \longrightarrow C_6H_5 . CHN_2O_4$$

Questa trasformazione non è però affatto paragonabile, per comodità di procedimento, col mio metodo di preparazione del fenildinitrometano dalla benzaldossima ([1]) ed ha soltanto importanza teorica.

Il fenilmononitrometano, che mi occorreva per le mie espe-

([1]) Gazz. chim. ital., *36*, II, 287 e 588, (1906).

rienze, l'ho ottenuto secondo le indicazioni di Wislicenus ed Endres (1): da quantità equimolecolari di cianuro di benzile, nitrato di etile ed etilato sodico, ho preparato dapprima il sale C_6H_5.$CNa(NO_2)$.CN del fenilnitroacetonitrile, che ho poi trasformato, per riscaldamento con idrato sodico, nel sale $C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow NOONa\\ \searrow H\end{smallmatrix}$ del mononitroidrocarburo. Quest'ultimo, messo in libertà con acido acetico ed estratto con etere, l'ho distillato col vapore e quindi trasformato nuovamente, mediante metilato sodico, in sale, che lavai ancora con alcool etilico a freddo.

Da gr. 11,7 di cianuro di benzile e gr. 9,1 di nitrato di etile ebbi in tal modo gr. 11 di sale sodico del fenilmononitrometano perfettamente puro, come risulta dall'analisi

Gr. 0,6914 di sostanza fornirono gr. 0,3121 di solfato sodico. Cioè su cento parti

Calc. per $C_7H_6NaNO_2$: sodio 14,46; trovato: sodio 14,63.

Il *fenildibromomononitrometano* $C_6H_5.CBr_2NO_2$ si separa immediatamente come un olio incoloro più denso dell'acqua e di odore pungente, versando la soluzione acquosa diluita del sale del mononitroidrocarburo in un eccesso di soluzione alcalina di bromo raffreddata con ghiaccio. Estratto con etere, liberato dal solvente nel vuoto, ed assoggettato senz'altro all'analisi fornì numeri i quali, mentre ne confermano la formola, dimostrano che il prodotto contiene qualche impurezza, dalla quale però è impossibile liberarlo a causa della sua facile alterabilità

La trasformazione di questo bibromoderivato nel sale potassico del fenildinitrometano si effettua facilmente sciogliendolo in poco alcool assoluto, aggiungendo una soluzione acquosa concentrata di nitrito potassico (una molecola) ed una soluzione di idrato potassico (due molecole) in cinque parti di alcool assoluto. Riscaldando a bagno maria con apparecchio a ricadere, compare, dopo breve tempo, la colorazione aranciata del sale del dinitroidrocarburo, il quale, col completarsi della reazione, si separa in laminette rosse, assieme a bromuro potassico. Purificato mediante cristallizzazione dall'alcool, ove è poco solubile a caldo e pochissimo

(1) Berichte, *35*, 1755, (1902).

a freddo, il *fenildinitrometanpotassio* $C_6H_5 . CKN_2O_4$ assume poi rapidamente il colore giallo.

Gr. 0,3588 di sostanza fornirono gr. 0,1411 di solfato potassico. Cioè su cento parti

Calc. per $C_7H_5KN_2O_4$: potassio 17,72; trovato: potassio 17,79.

Da gr. 5 di bibromoderivato si ottengono in tal modo gr. 1,5 di sale, il quale sciolto in acqua e trattato a freddo con acido solforico diluito fornisce il *fenildinitrometano* $C_6H_5 . CHN_2O_4$ che cristallizzato dagli eteri di petrolio si presenta in aghi bianchi fusibili a 79°, ed è identico, in tutte le sue proprietà, con quello che avevo già in altre occasioni ottenuto sia dall'isonitrosometilbenzilchetone che dalla benzaldossima, mediante il tetrossido di azoto in soluzione eterea.

Gr. 0,1260 di sostanza fornirono cc. 17,5 di azoto ($H_0 = 731,15$ $t = 19°$), ossia gr. 0,019498. Cioè su cento parti

Calc. per $C_7H_6N_2O_4$: azoto 15,38; trovato: azoto 15,47.

La reazione per la quale dal fenildibromomononitrometano si passa al fenildinitrometano non è facile a spiegarsi, a meno di supporre, come fece ter Meer (1) in un caso analogo, la messa in libertà di ossigeno il quale andrebbe ad ossidare una parte dell'alcool.

$$C_6H_5 . CBr_2NO_2 + KNO_2 + 2KOH = C_6H_5 . CKN_2O_4 + 2KBr + H_2O + O$$

Volendo tuttavia ammettere nel sale del fenildinitrometano l'esistenza di un gruppo nitronico, e considerando che nella reazione ora accennata un atomo di bromo è, in definitiva, sostituito con un gruppo $-O . NO$ ovvero $-NO_2$, si arriverebbe per detto sale alle formole di struttura

$$C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup ONO \\ \diagdown NOOK\end{matrix} \quad \text{e} \quad C_6H_5 . C\begin{matrix}\diagup NO_2 \\ \diagdown NOOK\end{matrix}$$

L'ultima di queste, che Hantzsch e Weit (2) nella loro memoria « sulla conoscenza degli isonitrocorpi » avevano ammesso come indiscutibilmente provata pei sali gialli dei cosidetti dinitroidrocarburi primari $R . CHN_2O_4$, è stata però ora abbandonata da Hant-

(1) Annalen *181*, 5 (1876).
(2) Berichte *32*, 607 (1899).

zsch (¹): la questione della costituzione di questi composti rimane perciò sempre insoluta, nè, secondo il mio modo di vedere, potrà esser risolta fondandosi sull'analogia, soltanto apparente, coi sali dei mononitroidrocarburi $R.CH_2NO_2$.

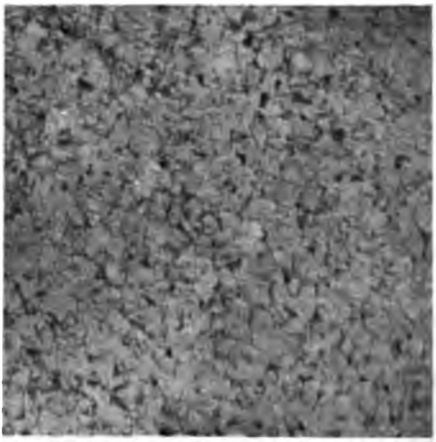
(¹) Berichte, *40*, 1533 (1907).

Torino, Istituto Chimico della R. Università, Giugno 1908.

Direttore responsabile
Prof. **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Italia, via Ripetta, 39

F. GIOLITTI e F. CARNEVALI – acciai cementati

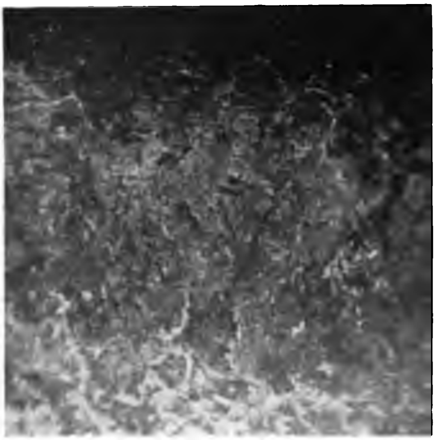


2

3

4

5

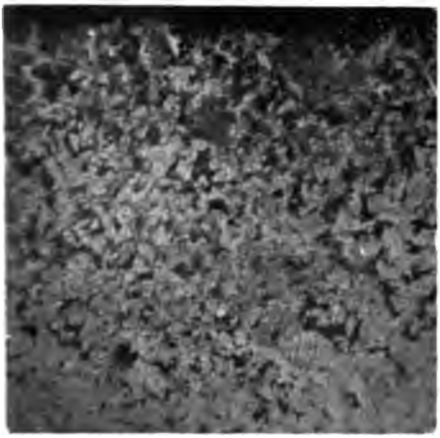


6

Danesi – Roma

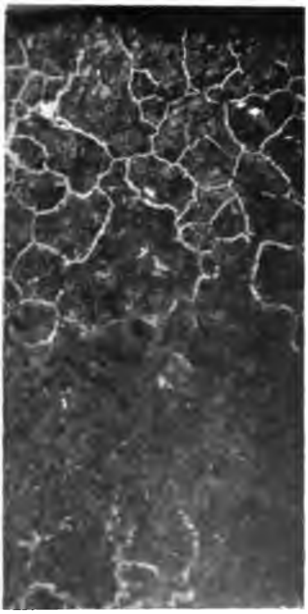
F. GIOLITTI e F. CARNEVALI - ACCIAI CEMENTATI

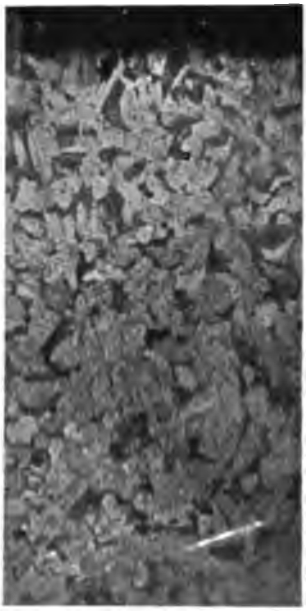
7



8

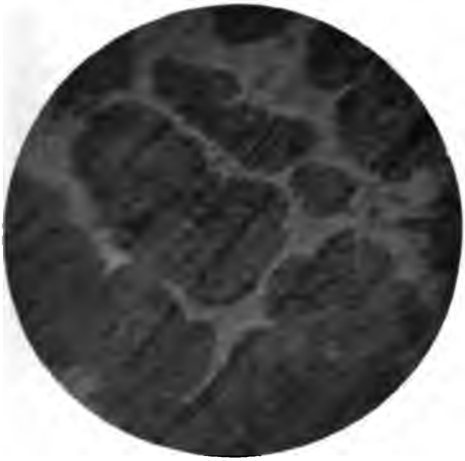
9





10

1



2

3

4

Della costituzione di alcuni composti mercurici con cationi complessi.

Nota di VINCENZO BORELLI.

(*Giunta il 7 giugno 1908*).

PARTE II.

Composti con cationi complessi alogenomercurici.

Nella prima parte di questo lavoro (¹) vennero studiati i sali complessi che il cianuro mercurico forma col perclorato, il nitrato, il cloruro e l'acetato mercurico, e si arrivò alla conclusione che questi composti hanno tra lora una perfetta analogia di costituzione, che essi sono cioè sali di una stessa base, e si differenziano solo per la diversa natura dell'anione.

Era interessante studiare la costituzione dei composti complessi che si ottengono con gli altri sali mercurici del gruppo degli alogeni, tanto più che questi, ad eccezione del cloruro, possono essere ascritti alla categoria dei composti insolubili. Naturalmente occorreva in questo caso ricorrere a modalità sperimentali diverse da quelle adottate pei composti precedentemente studiati, e ciò perchè questi composti complessi non si sciolgono inalterati nell'acqua, ma vengono da questa parzialmente decomposti con separazione del componente insolubile.

Era quindi impossibile (salvo nel caso del sublimato) ottenere soluzioni contenenti ugual numero di molecole dei due componenti; al contrario, qualunque fossero le condizioni prescelte, sempre si aveva un eccesso del sale solubile rispetto al sale insolubile. Però l'andamento generale dei fenomeni e principalmente lo studio dell'influenza esercitata su di essi dalle variazioni delle concentrazioni relative dei due componenti permettono di affermare che i sali complessi di tutti i derivati alogenici del mercurio posseggono una costituzione perfettamente analoga. Cioè, come il cianuro mercurico si lega con altri sali mercurici per dare dei composti del tipo

$$R.HgCN \rightleftarrows R' + HgCN^{\cdot}$$

(¹) Gazz. chim. ital., 1908, pag. 361.

ove R è un anione qualunque, così il solfocianato, l'ioduro, il bromuro ed il cloruro mercurico dànno in determinate condizioni i composti:

$$R.(HgSCN)^{\cdot} \rightleftarrows R' + (HgSCN)^{\cdot}$$

$$R.(HgJ) \rightleftarrows R' + (HgJ)^{\cdot}$$

$$R.(HgBr) \rightleftarrows R' + (HgBr)^{\cdot}$$

$$R.(HgCl) \rightleftarrows R' + (HgCl)^{\cdot}$$

che risultano costituiti da un anione qualunque R, e dai cationi $(HgSCN)^{\cdot}$ $(HgJ)^{\cdot}$ $(HgBr)^{\cdot}$ $(HgCl)^{\cdot}$ e sono del tutto simili ai composti del cianomercurio.

Mentre però nel caso dei sali complessi del cianuro mercurico si potevano preparare soluzioni contenenti esclusivamente molecole indissociate R. (HgCN) in equilibrio coi loro ioni R' ed $HgCN^{\cdot}$, per gli altri sali complessi la cosa non è più possibile poichè, esistendo sempre in soluzione un eccesso assai rilevante di uno dei due componenti (il componente solubile), accanto ai cationi $HgJ^{\cdot}$ $HgBr^{\cdot}$ ecc. se ne formano di quelli più complicati. Per tutti i sali complessi, che verranno studiati in seguito, l'equilibrio $R.HgX \rightleftarrows R' + HgX^{\cdot}$ rappresenta il caso limite al quale si perviene quando la soluzione non è troppo concentrata ed i due componenti del sale complesso hanno la stessa concentrazione molecolare.

Non tutti i derivati alogenici del mercurio hanno però la stessa tendenza a costituire questi cationi complessi.

La teoria di Abegg o Bodländer (1) sull'elettroaffinità lascia prevedere che tale tendenza sarà tanto più debole quanto più forte è l'anione che deve legarsi agli ioni mercurici per costituire il catione complesso, poichè coll'elettroaffinità del radicale alogenico deve aumentare in quest'ultimo la tendenza a dissociarsi secondo lo schema

$$HgX^{\cdot} \longrightarrow Hg^{\cdot\cdot} + X'$$

dissociazione che tende appunto a scindere l'ione complesso nei suoi componenti semplici.

(1) Z. f. anorg. Ch., 20 pag. 453 (1899).

In realtà le cose vanno in modo perfettamente consono alle vedute esposte da Abegg e Bodländer: la tendenza alla formazione di questi ioni complessi, che è elevatissima nel cianuro e nell'ioduro, è già meno apprezzabile nel bromuro mercurico, ed infine è così debole nel sublimato che non si riesce più ad isolare il sale doppio.

Per risolvere le questioni innanzi accennate vennero studiati i sali complessi che l'ioduro, il bromuro, il cloruro ed il solfocianato mercurico formano col perclorato mercurico. Dato poi l'andamento del tutto parallelo a quello dei sali complessi del cianuro mercurico e l'analogia perfetta che si è riscontrata in questi ultimi, qualunque fosse l'anione col quale era legato il cianomercurio, si possono generalizzare i fatti ed estendere agli altri sali mercurici complessi di questo stesso tipo le considerazioni e le deduzioni che verranno tratte dai singoli fenomeni.

I composti mercurici insolubili del tipo $Hg(X^{II})$ si comportano, verso i sali mercurici con anioni forti, in modo perfettamente analogo ai sali insolubili del tipo $Hg(X^{I})_2$; ciò venne sperimentalmente dimostrato mediante lo studio delle soluzioni di HgO nel perclorato mercurico.

1° Perclorato di iodomercurio $(HgJ)ClO_4$.

Se ad una soluzione molto concentrata e bollente di perclorato mercurico si aggiungono successivamente delle piccole porzioni di ioduro mercurico, questo si discioglie abbastanza facilmente e si ottiene una soluzione dapprima incolora e poi appena leggermente paglierina che rifrange fortemente la luce. La soluzione bollente e satura di HgJ_2, se viene raffreddata bruscamente, lascia separare dei piccoli cristalli rossi di ioduro mercurico; lasciata invece raffreddare lentamente, dà la modificazione gialla dell'ioduro mercurico, la quale si trasforma poi lentamente in quella rossa. Aggiungendo successivamente delle piccole porzioni di acqua fredda alla soluzione bollente e satura di HgJ_2 si separa dapprima un precipitato cristallino giallo, poi un composto di color rosso-carnicino: tanto il primo che il secondo sono costituiti da minutissimi cristalli di ioduro mercurico, nell'una o nell'altra delle sue due forme allotropiche.

Le soluzioni, che col raffreddamento hanno lasciato separare l'eccesso di ioduro mercurico, per aggiunta di acqua, non dànno nè HgJ_2, nè sali complessi, ma restano perfettamente limpide per quanto grande sia la diluizione alla quale vengono portate. Siccome è caratteristica quasi generale dei sali complessi contenenti un componente insolubile di venir decomposti dall'acqua con la separazione pressochè completa di questo componente, si sarebbe quasi indotti a ritenere che tali soluzioni non contenessero più ioduro mercurico. L'esistenza in esse di una quantità rilevante di HgJ_2 è però provata sia dal fatto che col raffreddamento cristallizza una quantità di ioduro molto minore di quella disciolta, sia dalle reazioni che esse dànno. Trattandole ad es. con idrato sodico si ottiene un precipitato di color giallo-rosso costituito da una miscela di HgO ed HgJ_2 che possono venir agevolmente separati mediante un acido.

La solubilità dell'ioduro mercurico nel perclorato mercurico aumenta abbastanza considerevolmente con l'aumentare della concentrazione di quest'ultimo. Una soluzione doppio-normale di perclorato discioglie all'ebollizione circa 0,2 mol. di HgJ_2 per 1 mol. di $Hg(ClO_4)_2$ e col raffreddamento più della metà dell'ioduro si separa; una soluzione quattro volte normale di perclorato scioglie all'ebollizione approssimativamente 0,28 mol. di HgJ_2 per 1 mol. di $Hg(ClO_4)_2$, alla temperatura di 20° C invece solo 0,15 mol. di HgJ_2 per 1 mol. di $Hg(ClO_4)_2$; infine le soluzioni sature a freddo (circa 6 volte normali) di perclorato mercurico possono disciogliere delle quantità notevolissime di ioduro.

Mentre dalle soluzioni due e quattro volte normali, saturate a caldo di HgJ_2, cristallizza col raffreddamento dell'ioduro mercurico, se si scalda a bagno maria una soluzione satura a freddo di $Hg(ClO_4)_2$ e vi si aggiunge a poco a poco dell'ioduro mercurico fino a che esso incomincia a disciogliersi con una certa difficoltà, si ottengono da essa col lento raffreddamento dei cristalli bianchi, duri, opachi di un sale complesso costituito da ioduro e perclorato mercurico.

Questo stesso composto può essere ottenuto lasciando concentrare lentamente le soluzioni quattro volte normali di perclorato mercurico sature, a freddo, di HgJ_2: dalle soluzioni doppio normali di $Hg(ClO_4)_2$, le quali vengono saturate da una quantità molto

minore di HgJ_2, non si riuscì in nessun modo a separare il sale complesso.

Preparazione. — Una soluzione quattro volte normale di perclorato mercurico venne saturata a caldo con HgJ_2, indi lasciata raffreddare lentamente, decantata e lasciata sull'acido solforico nel vuoto; i cristalli bianchi, che si separarono dopo un giorno, vennero asciugati rapidamente su di una mattonella porosa e poi seccati sull'acido solforico. La diminuzione di peso fu del 0,85 %: il composto non perde quindi acqua di cristallizzazione, poichè alla eliminazione di 1 mol. d'acqua corrisponderebbe una diminuzione del 2,07 % nel peso primitivo. Analisi:

I. — Gr 0,5687 del sale vennero, entro la capsula di Classen, sciolti in una soluzione concentrata di 2 gr. di cianuro potassico, si dilui a 150 cmc. circa e si elettrolizzò con una densità di corrente di 0,04 ampère per decim.^{2}, che venne poi gradatamente elevata fino a 0,08 amp. La soluzione durante l'elettrolisi si colora in giallo pel disciogliersi dell'iodo che si mette in libertà all'anodo, il deposito di mercurio però è bellissimo: la separazione del metallo è completa dopo 12 ore. Si ottennero gr. 0,2662 di mercurio.

II. — Gr. 1,2918 di sostanza vennero triturati con acqua in una capsula di porcellana, si scaldò per qualche tempo a bagno maria per agevolare la decomposizione del sale complesso, dopo raffreddamento si filtrò per separare l'ioduro mercurico, e nel filtrato si dosò l'acido perclorico mediante idrato sodico; vennero impiegati 30,56 cmc. di NaOH $^1/_{10}$ norm

III. — Gr. 1,0956 di sostanza vennero decomposti con acqua, il deposito di ioduro mercurico venne raccolto in crogiolo di Gooch, lavato con acqua e seccato a 55°: si ottennero gr. 0,4465 di HgJ (1).

La soluzione filtrata e le acque di lavatura contengono ancora una quantità abbastanza notevole di ioduro mercurico disciolto che non precipita per

(1) Per essiccare l'ioduro mercurico occorre una certa cautela, poichè, se la temperatura supera gli 80° si possono già avere delle diminuzioni di peso tali da causare errori analitici non indifferenti: ciò risulta chiaramente dalle seguenti prove preliminari fatte per determinare le condizioni buone di essiccamento:

Peso dell'ioduro mercurico all'inizio	Tara	Gr. 6,6823
» » dopo 2 ore di riscaldamento a 110° .		» 6,6351
» » dopo altre 5 ore » 85° .		» 6,6369
» » » 6 » 55° .		» 6,6869
» » » 20 di permanenza su H_2SO_4 a temperatura ordinaria		» 6,6369

D'altronde dalle misure di Niederschulte (Trans. Chem Soc. - Lond. *77*, pag. 646 (1900) e di Arctowski (Dissert. Erlangen, 1903) risulta che l'ioduro mercurico solido alla temperatura di 80° possiede già una tensione di vapore di 0,004 mm. di mercurio, ed a 110° una tensione di 0,061 mm.

ulteriore diluizione: vennero assieme riunite, acidificate leggermente con acido nitrico e trattate con polvere di alluminio: mantenendo la soluzione in un ambiente tiepido la precipitazione del mercurio avviene abbastanza rapidamente. A reazione compiuta si filtrò e si precipitò con nitrato d'argento; si ottennero gr. 0,1389 di AgJ, corrispondenti a gr. 0,1342 di HgJ_2; quindi la quantità pesata di sostanza conteneva complessivamente gr. 0,5807 di HgJ_2.

Riassumendo, dai dati analitici risulta:

	Trovato			Calc. per $HgJClO_4$
	I	II	III	
Hg %	46,81	—	—	46,91
ClO_4 »	—	23,52	—	23,33
HgJ_2 »	—	—	53,01	53,21

Il sale risulta quindi dall'unione di quantità equimolecolari di perclorato e ioduro mercurico; la sua formola greggia sarebbe $Hg(ClO_4)_2 . HgJ_2$.

Un altro campione di sale complesso venne ottenuto da una soluzione di perclorato mercurico satura a freddo, aggiungendovi a poco a poco dell'ioduro mercurico e scaldando a bagno maria: lasciando poi raffreddare lentamente si ottennero dei cristalli, che vennero seccati nel solito modo ed analizzati.

Gr. 0,5805 vennero sciolti in soluzione di cianuro potassico ed elettrolizzati: si ottennero gr. 0,2716 di mercurio. Si ha quindi:

Calc. per $HgJClO_4$: Hg % 46,91; trovato: Hg % 46,78.

Il perclorato di iodomercurio è costituito da piccoli prismi bianchi, opachi, raggruppati in ammassi mammillonari o a fascetti: è un po' deliquescente ed all'aria ingiallisce rapidamente alla superficie, mentre si conserva invece perfettamente bianco nell'ambiente secco dell'essiccatore. Appena viene in contatto con l'acqua si ricopre immediatamente di uno strato superficiale rosso di ioduro mercurico che lo protegge dall'attacco ulteriore: agitandolo con molta acqua la decomposizione è completa ed avviene abbastanza rapidamente se si scalda; però una parte dell'ioduro resta disciolta sotto forma di sale complesso. Venendo in contatto con una goccia di alcole etilico arrossa pure superficialmente; se si aggiunge una quantità maggiore di liquido vi si discioglie. Se si tratta con acido nitrico diluito, resta indisciolto l'ioduro mercurico; se lo si scalda con acido nitrico concentrato, vi si scioglie in parte e col raffreddamento si separano delle scaglie bianche perlacee costituite con tutta probabilità dal nitrato di iodomercurio. È completamente solubile nelle soluzioni di ioduro e cianuro potassico.

a) Misure crioscopiche.

Per queste esperienze venne preparata una soluzione contenente in 1 litro 0,75 gram.-mol. di perclorato mercurico, se ne determinò il punto di congelamento, quindi si misurarono le variazioni che avvenivano quando nella soluzione si scioglieva dell'ioduro mercurico: evidentemente in queste condizioni sperimentali si aveva sempre una concentrazione molecolare di perclorato molto più rilevante di quella dell'ioduro.

La soluzione 0,75 mol. di $Hg(ClO_4)_2$ provocò i seguenti abbassamenti rispetto al punto di congelamento dell'acqua pura:

$5^0,398$ $5^0,385$ $5^0,404$ Media $5^0,395$.

Quando da questi dati si calcolasse il peso molecolare del perclorato mercurico adottando 1,84 come costante di abbassamento molecolare, si otterrebbe:

$$M = 1,85 \frac{299,2}{5,395} = 102,6$$

mentre ad $Hg(ClO_4)_2$ spetta come peso molecolare 398,906. Il numero che si ottiene sperimentalmente è quindi assai più basso di quello che si dovrebbe teoricamente trovare quand'anche il perclorato mercurico fosse completamente dissociato, poichè si avrebbe allora $M = \frac{398,906}{3} = 132,97$.

La dissociazione del perclorato mercurico dev'esser molto profonda anche in soluzioni di media concentrazione, perchè l'anione ClO_4' ha una elevatissima elettro-affinità: il fatto viene d'altronde dimostrato dalle seguenti misure crioscopiche effettuate con una soluzione contenente $^1/_{10}$ mol. di $Hg(ClO_4)_2$ in 1 litro. Si osservarono i seguenti abbassamenti del punto di congelamento:

0^0 578 0^0 578

in due esperienze consecutive; in base a questo abbassamento risulterebbe:

$$M = 1,85 \frac{39,89}{0,578} = 127,7$$

cioè pure un numero un po' più basso di quello corrispondente alla completa dissociazione del sale. Il grado di dissociazione $\alpha = 1,06$ che si calcolerebbe da questi dati sperimentali è adunque

un valore impossibile e una causa dell'eccessiva sua elevatezza dev'esser ricercata indubbiamente nell'idrolisi. Dalle misure di Ley ed Heimbucher (1) risulta che nelle soluzioni contenenti $^1/_{10}$ di mol. $Hg(ClO_4)_2$ per litro l'idrolisi è del 3,49 % e che con tutta probabilità essa avviene nel senso dell'equazione

$$Hg(ClO_4)_2 + H_2O = Hg\begin{matrix} \diagup OH \\ \diagdown ClO_4 \end{matrix} + HClO_4 .$$

L'aumento della concentrazione molecolare complessiva, che avviene in seguito a questa reazione, è sufficiente per spiegare l'abbassamento del punto di congelamento maggiore di quello che la teoria lascierebbe prevedere. Ma nel caso della soluzione 0,75 mol. di perclorato, queste ragioni non possono più essere portate in campo, perchè il valore trovato si discosta in una misura assai più rilevante dal valore possibile. D'altronde a quella concentrazione l'idrolisi dev'esser assai più debole ed il grado di dissociazione deve avere un valore, che ci è impossibile determinare, ma che, senza alcun dubbio, è minore di quello della soluzione $^1/_{10}$ molecolare.

L'unica spiegazione valida del fatto dev'essere cercata nell'aumento considerevole che subisce il valore del lavoro molecolare osmotico con l'aumentare della concentrazione. Quando si accettasse come vero il minimo valore ammissibile per la grandezza molecolare (a dissociazione completa del sale e ad idrolisi nulla) si otterrebbe per la soluzione 0,75 mol. di perclorato mercurico:

$$C \times \frac{299,2}{5,395} = 132,97$$

e quindi la costante di abbassamento molecolare assumerebbe il valore

$$C = 2,4$$

che è ancora indubbiamente troppo basso poichè è inammissibile una dissociazione completa a quella elevata concentrazione.

Nella seguente tabella sono riassunti i dati sperimentali riferentisi alle soluzioni di ioduro mercurico nel perclorato mercurico. Nell'ultima colonna sono indicate le variazioni che l'ioduro

(1) Inaug. Dissertation, Würzburg, 1904, p. 18.

mercurico avrebbe dovuto causare nel punto di congelamento quando fosse esistito inalterato nelle soluzioni: esse vennero ottenute moltiplicando 2,4 (ammesso tale il valore dell'abbassamento molecolare) per la concentrazione molecolare dell'ioduro mercurico.

TABELLA XX.

SOLUZIONE	Gr. HgJ_2 per 1 litro	Mol. HgJ_2 per 1 litro	Abbassamenti del punto di congelamento (media)	Variazioni osservate	Variazioni teoriche
Soluz. 0,75 mol. $Hg(ClO_4)_2$			5°,395		
17,5 cc. id. id. + gr. 0,200 HgJ_2	11,43	0,0252	5°,370	— 0°,025	+ 0°,060
22,0 id. id. id. + gr. 0,5444 id.	24,75	0,0545	5°,318	— 0°,077	+ 0°,131

Dai dati della tabella risulta che l'ioduro mercurico sciogliendosi nel perclorato mercurico dà origine non già a maggiori abbassamenti del punto di congelamento, ma a diminuzione dell'abbassamento primitivo e che queste diminuzioni sono tanto maggiori quanto più grande è la quantità di ioduro mercurico disciolta: nella soluzione avviene cioè una diminuzione della concentrazione molecolare complessiva. Si è quindi in un ordine di fatti perfettamente identico a quello che si è osservato quando il cianuro mercurico viene disciolto in un eccesso di soluzione concentrata di perclorato mercurico.

Se si confrontano le variazioni ottenute in questo caso con quelle causate in analoghe condizioni di concentrazione dal cianuro mercurico, si vede che esse sono minori coll'ioduro, il che porterebbe ad ammettere in questo una minor tendenza a formare degli ioni complessi.

Per stabilire se le analogie sono veramente complete bisognerebbe ripetere anche qui le stesse esperienze, ma impiegando soluzioni più diluite di perclorato mercurico; la cosa non è però possibile, perchè la quantità di ioduro mercurico che si riescirebbe a sciogliere sarebbe allora così piccola da non causare più variazioni apprezzabili coi nostri metodi di misura. L'analogia in queste condizioni verrà però dimostrata dalle determinazioni ebulliscopiche che sono riferite in seguito.

b) *Conducibilità elettrica.*

L'ioduro mercurico provoca dunque una diminuzione della concentrazione molecolare totale quando si scioglie in soluzioni concentrate di perclorato mercurico; ma questa diminuzione avavviene nelle molecole indissociate o negli ioni? Per rispondere a questa domanda furono misurate le conducibilità della soluzione 0,75 molecolare di $Hg(ClO_4)_2$ e delle due soluzioni di HgJ_2 in perclorato che erano state impiegate per le ricerche crioscopiche; le misure furono fatte alla temperatura di 25° tra elettrodi di platino platinato ed i valori ottenuti, se non possono esser ritenuti come assolutamente esatti per causa della elevata concentrazione delle soluzioni impiegate, non lasciano però dubbio sull'andamento qualitativo del fenomeno.

Nella tabella, $\varkappa$ indica, come di solito, la conducibilità specifica delle soluzioni.

Tabella XXI.

SOLUZIONE	$\varkappa$	Diminuzione °/₀
Soluzione 0,75 mol. $Hg(ClO_4)_2$	0,1185	
id. id. id. + 0,0252 mol. HgJ_2	0,1155	2,5
id. id. id. + 0,0545 id.	0,1143	3,5

Nella conducibilità elettrica avviene quindi una diminuzione, la quale può esser dovuta o ad una diminuzione della concentrazione ionica o alla minor mobilità degli ioni che si formano rispetto ai primitivi: probabilmente avvengono contemporaneamente i due fenomeni.

c) *Misure ebulliscopiche.*

Come si è già accennato innanzi, le misure crioscopiche non permettevano di studiare i fenomeni reciproci tra ioduro e perclorato mercurico, se non in limiti molto stretti di concentrazione e ciò per causa della debole solubilità del primo nelle soluzioni non molto concentrate e fredde del secondo. Siccome la solubilità dell'ioduro aumenta in modo abbastanza ragguardevole non solo con

la concentrazione del perclorato mercurico, ma anche con la temperatura, le misure ebulliscopiche permisero ricerche assai più estese e complete.

Per queste esperienze venne pure impiegato l'apparecchio di Beckmann a corrente di vapore e si seguì il seguente procedimento:

Si misuravano anzitutto i punti di ebollizione T_0 dell'acqua corrispondenti alle varie altezze di livello nelle condizioni di pressione dell'esperienza, e si tracciava la curva di ebollizione dell'acqua.

Si vuotava il tubo interno, vi si introducevano 5 cmc., esattamente misurati, di soluzione di perclorato mercurico di concentrazione nota, si portava all'ebollizione viva mediante la corrente di vapore e si leggevano simultaneamente le temperature segnate dal termometro e le altezze di livello della soluzione. Si avevano cosí i punti di ebollizione corrispondenti ai vari volumi, e quindi alle varie concentrazioni della soluzione di perclorato mercurico: portando le temperature sull'asse delle ordinate e le concentrazioni sull'asse delle ascisse si otteneva la curva di ebollizione della soluzione di perclorato mercurico sottoposta a variazioni progressive di concentrazione.

Vuotato l'apparecchio e lavatolo, si introduceva nel tubo di ebollizione una quantità pesata di HgJ_2 e 5 cmc. della stessa soluzione di perclorato mercurico prima impiegata, si portava alla ebollizione e si notavano nuovamente le temperature segnate dal termometro e le altezze di livello della soluzione. Col calcolo si ottenevano i volumi della soluzione e le concentrazioni del perclorato e dell'ioduro mercurico; portando poi sull'asse delle ordinate le temperature e sull'asse delle ascisse le concentrazioni del perclorato, si otteneva la curva di ebollizione della soluzione di perclorato e ioduro mercurico sottoposta pure a variazioni progressive di concentrazione dei due componenti.

Dal confronto tra le curve di ebollizione dell'acqua pura, della soluzione di perclorato mercurico e della soluzione di perclorato e di ioduro si potevano dedurre le variazioni causate dall'ioduro mercurico nella soluzione di perclorato.

Per stabilire l'influenza esercitata dalla concentrazione relativa dei due componenti, vennero fatte varie serie di esperienze, variando opportunamente le condizioni:

I Serie. — I dati sperimentali sono riassunti nelle tre tabelle seguenti. Nella colonna V sono espressi in cmc. i volumi delle soluzioni, nelle colonne T e T_0 sono indicate le temperature segnate dal termometro di Beckmann quando la soluzione, e rispettivamente l'acqua pura, occupavano il volume che è segnato sulla stessa linea (i valori di T_0 vennero ottenuti per interpolazione mediante la curva di ebollizione dell'acqua); infine i valori della colonna I, ottenuti facendo le differenze tra i rispettivi valori di T e T_0, rappresentano gli innalzamenti dei punti di ebollizione alle corrispondenti concentrazioni.

Tabella XXII.

5 cmc. di soluzione 0,667 mol. di $Hg(ClO_4)_2$				
V	Mol. $Hg(ClO_4)_2$ per litro	T	T_0	I
5,42	0,6153	4°,190	3°,065	1°,125
7,02	0,4754	3°,928	» 084	0°,844
7,42	0,4500	» 887	» 089	» 798
7,88	0,4231	» 844	» 094	» 750
8,35	0,3991	» 800	» 100	» 700
8,70	0,3883	» 775	» 104	» 671

Tabella XXIII.

5 cmc. di soluzione 0,667 mol. di $Hg(ClO_4)_2$ + gr. 0,150 di AgJ_2					
V	Mol. $(Hg(ClO_4)_2$ per litro	Mol. HgJ_2 per litro	T	T_0	I
6,00	0,5558	0,0551	4°,102	3°,072	1°,030
6,27	0,5319	0,0527	» 057	» 075	0°,982
6,59	0,5061	0,0502	» 01[illegible]	» 079	» 933
6,88	0,4848	0,0481	3°,970	» 082	» 888
7,55	0,4418	0,0438	» 888	» 090	» 798
8,04	0,4150	0,0411	» 845	» 096	» 749
8,55	0,3900	0,0387	» 803	» 103	» 700

TABELLA XXIV.

5 cmc. di soluzione 0,667 mol. di $Hg(ClO_4)_2$ + gr. 0,330 di HgJ_2					
V	Mol. $Hg(ClO_4)_2$ per litro	Mol. HgJ_2 per litro	T	T_0	I
6,63	0,5027	0.1096	4°,022	3°,080	0°,942
6,98	0,4775	0,1041	3°,975	» 084	» 891
7,40	0,4509	0,0983	» 929	» 089	» 840
7,67	0,4348	0,0948	» 894	» 092	» 802
8,22	0,4056	0,0884	» 846	» 099	» 747
8,48	0,3935	0,0858	» 822	» 102	» 720

II *Serie*. — I dati sperimentali sono riassunti nelle tabelle XXV e XXVI.

TABELLA XXV.

5 cmc. di soluzione 1,9435 mol. di $Hg(ClO_4)_2$				
V	Mol. $Hg(ClO_4)_2$ per litro	T	T_0	I
5,93	1,640	4°,80	— 0°,024	4°,824
6,12	1,588	» 60	— » 022	» 622
6,47	1,501	» 20	— » 017	» 217
6,66	1,459	» 00	— » 015	» 015
7,10	1,368	3°,60	— » 011	3°,611
7,34	1,325	» 40	— » 008	» 408
7,47	1,300	» 30	— » 007	» 307
7,64	1,272	» 20	— » 005	» 205
7,79	1,247	» 10	— » 003	» 103
7,97	1,218	» 00	— » 002	» 002
8,10	1,200	2°,90	» 000	2°,900
8,31	1,169	» 80	+ » 002	» 798
8,49	1,145	» 70	+ » 004	» 696

TABELLA XXVI.

5 cmc. di soluzione 1,9435 mol. di $Hg(ClO_4)_2$ + gr. 0,550 di HgJ_2

V	Mol. $Hg(ClO_4)_2$ per litro	Mol. HgJ_2 per litro	T	T_0	I
5,57	1,746	0,2178	4°,80	— 0°.027	4°,827
5,86	1,660	0,2070	» 50	— » 025	» 525
6,30	1,542	0,1924	» 00	— » 020	» 020
6,59	1,475	0,1840	3°,70	— » 017	3°,717
6,76	1,437	0,1792	» 60	— » 015	» 615
7,18	1,353	0,1688	» 30	— » 010	» 310
7,49	1,297	0,1619	» 10	— » 007	» 107
7,70	1,262	0,1574	» 00	— » 004	» 004
7,97	1,218	0.1520	2°,85	— » 001	2°,851
8,30	1,171	0,1461	» 70	+ » 002	» 698
8,70	1,117	0,1393	» 55	+ » 006	» 544

T, T_0, I hanno il solito significato: solo occorre far notare che i valori di T_0 preceduti dal segno — rappresentano le posizioni della colonna mercurica sotto lo zero segnato nella scala del termometro di Beckmann impiegato per queste esperienze, i valori preceduti dal segno + rappresentano al contrario le posizioni sopra lo zero. Dovendo far uso di soluzioni molto concentrate, che provocano dei forti aumenti nel punto di ebollizione, fu necessario per queste esperienze (e per numerose altre che verranno descritte in seguito) portare il più basso possibile il livello del mercurio per l'acqua bollente.

Coi dati della prima serie di esperienze venne tracciato il diagramma della figura 8. La linea *ab* rappresenta gli innalzamenti causati dal perclorato mercurico solo, la *a'b'* gli innalzamenti per la soluzione più diluita (gr. 0,150) di ioduro mercurico in perclorato, la *a''b''* gli innalzamenti per la soluzione più concentrata (0,330 gr.) di HgJ_2. Dall'esame del diagramma risulta subito in modo evidente che le soluzioni di perclorato mercurico contenenti

dell'ioduro mercurico hanno dei punti di ebollizione più elevati che le soluzioni di perclorato mercurico puro, risulta cioè che lo ioduro mercurico disciolto ha dato origine ad innalzamenti del punto di ebollizione. Si è quindi avuto, pel fenomeno della soluzione di HgJ_2, un aumento della concentrazione molecolare complessiva. La cosa non può esser spiegata ammettendo che le molecole di HgJ_2 restino nella soluzione inalterate accanto alle molecole di $Hg(ClO_4)_2$ ed ai loro ioni, poichè la solubilità dell'ioduro mercurico nell'acqua bollente è assai piccola (nelle tabelle non si trovano dati per la temperatura di 100°, ma solo per temperature più basse: a 25° 1 litro d'acqua scioglie solo gr. 0,06 di HgJ_2 (¹),

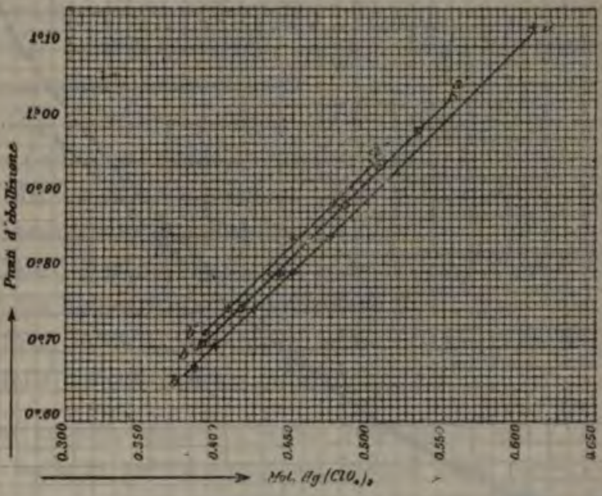


FIG. 8.

mentre invece la soluzione più concentrata conteneva, quando occupava 6,63 cmc., circa 50 grammi di ioduro mercurico per litro: l'ioduro esiste quindi in soluzione sotto forma di ioni o di molecole complesse.

Coi dati della tabella XXVI venne tracciata la curva *a'a"* dei punti di ebollizione delle soluzioni di HgJ_2 in soluzioni concentrate di perclorato mercurico: essa (V. fig. 9) sta completamente al di sotto della curva *abc* dei punti di ebollizione delle soluzioni di perclorato mercurico puro, curva che venne tracciata in base ai dati

(¹) Morse, Z. f. physik. Ch., *41*, pag. 731 (1902).

delle tabelle XXII, XXV e di altre che verranno citate in seguito. In queste condizioni — concentrazione elevatissima delle soluzioni, eccesso molto notevole di $Hg(ClO_4)_2$ — l'ioduro mercurico causa quindi non più degli aumenti, ma delle diminuzioni nel punto di ebollizione delle soluzioni di perclorato mercurico, diminuzioni che sono tanto più considerevoli quanto maggiore è la concentrazione della soluzione. Sembra però che il rapporto tra le concentrazioni rispettive dei due componenti abbia un'azione d'importanza secondaria, cosa che si è d'altronde già osservata nelle esperienze ana-

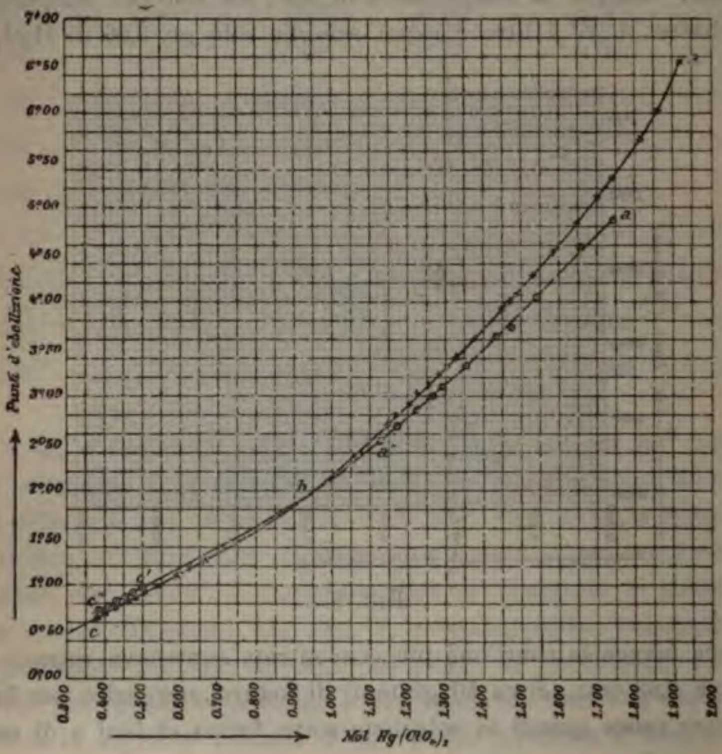


Fig. 9.

loghe, e che l'azione predominante sia esercitata dalla concentrazione assoluta. Tra l'ioduro mercurico ed il cianuro mercurico si ha dunque una completa analogia di comportamento: tanto il primo che il secondo provocano aumenti della concentrazione molecolare quando le soluzioni non sono eccessivamente concentrate, quando invece la concentrazione del perclorato supera un certo limite essi

dànno origine a diminuzioni della concentrazione molecolare complessiva, almeno fino a che si trovano in presenza di un eccesso un po' notevole di molecole di perclorato.

Se si prendono in considerazione le reazioni che possono avvenire, nelle varie condizioni sperimentali, tra l'ioduro mercurico e gli ioni esistenti primitivamente in soluzione, si possono da queste dedurre le corrispondenti variazioni della concentrazione molecolare:

1ª $Hg^{\cdot\cdot} + 2ClO_4' + HgJ_2 \rightarrow 2(HgJ)^{\cdot} + 2ClO'_4$ aumento della concentrazione molecolare = 1.

2ª $Hg^{\cdot\cdot} + 2ClO_4' + HgJ_2 \rightarrow (Hg_2J_2)^{\cdot\cdot} + 2ClO'_4$ aumento della concentrazione molecolare = 0.

3ª $Hg^{\cdot\cdot} + 2ClO_4' + HgJ_2 \rightarrow 2HgJClO_4$ diminuzione della concentrazione molecolare = 1.

4ª $Hg^{\cdot\cdot} + 2ClO_4' + HgJ_2 \rightarrow (Hg_2J_2ClO_4)^{\cdot} + ClO_4'$ diminuzione della concentrazione molecolare = 1.

5ª $Hg^{\cdot\cdot} + 2ClO_4' + HgJ_2 \rightarrow (Hg_2J_2(ClO_4)_2$ diminuzione della concentrazione molecolare = 2.

6ª $2Hg^{\cdot\cdot} + 4ClO_4' + HgJ_2 \rightarrow (Hg_3J_2)^{::} + 4ClO_4'$ diminuzione della concentrazione molecolare = 1.

7ª $3Hg^{\cdot\cdot} + 6ClO_4' + HgJ_2 \rightarrow (Hg_4J_2)^{:::} + 6ClO_4'$ diminuziona della concentrazione molecolare = 2.

Non vennero prese in esame reazioni in cui l'ioduro mercurico si leghi in anioni complessi, poichè esse possono già venire escluse *a priori* per analogia con quanto si osservò nel caso del cianuro mercurico e perchè verrà più tardi dimostrato, mediante le esperienze di trasporto, che anche l'iodo nell'elettrolisi va verso il catodo.

Siccome tra tutte queste reazioni soltanto la prima dà origine ad un aumento della concentrazione molecolare, si deve concludere che essa avviene, almeno prevalentemente, nel caso in cui l'ioduro mercurico viene disciolto in soluzioni non troppo concentrate di perclorato mercurico: quando invece la concentrazione di queste ultime diviene molto considerevole allora, a seconda delle condizioni sperimentali, assume un'importanza preponderante l'una o l'altra delle seguenti.

Dal confronto tra le variazioni del punto di ebollizione osser-

vate nelle varie esperienze e le variazioni che corrispondono teoricamente alle singole reazioni è dunque possibile dedurre quale di queste avviene prevalentemente nelle varie condizioni di concentrazione. I valori delle variazioni teoriche si ottengono moltiplicando la costante K d'innalzamento molecolare del punto di ebollizione per la concentrazione C' dell'ioduro mercurico aggiunto; essi possono quindi essere agevolmente calcolati quando si conoscano i valori che spettano a K nelle diverse condizioni sperimentali.

Calcolo dei valori dell'innalzamento molecolare del punto di ebollizione nelle soluzioni fortemente concentrate. — Il valore K dell'innalzamento molecolare del punto di ebollizione è costante per tutte le soluzioni diluite e, come risulta dalle ricerche di Beckmann, è uguale a 0,54 per 1000 cmc. d'acqua bollente. Questo valore però non serve più per le soluzioni dotate di una elevata concentrazione molecolare, poichè si ha qui un fenomeno perfettamente analogo a quello osservato nelle misure crioscopiche; cioè, con l'aumentare della concentrazione delle soluzioni, aumenta grandemente il valore dell'innalzamento molecolare.

Un esame anche superficiale del tracciato della curva *abc* (fig. 9) che rappresenta gli innalzamenti dei punti di ebollizione delle soluzioni acquose contenenti da 0,300 a 2,000 grammi-mol. di $Hg(ClO_4)_2$ per litro, indica che, con l'aumentare della concentrazione, K subisce un notevole aumento, poichè se il suo valore restasse costante invece della *abc* si dovrebbe ottenere una retta (la tangente in c alla curva). Alla concentrazione 0,300 Mol. $Hg(ClO_4)_2$ (questo ultimo tratto fu ottenuto per estrapolazione) corrisponde un aumento di 0°,50 nel punto di ebollizione, ossia un aumento nei cui limiti si può ancora ritenere valido il valore 0,54 per la costante K. Il rapporto $\frac{I}{K}$ tra l'innalzamento del punto di ebollizione osservato e la costante di innalzamento molecolare, esatta in questi limiti, esprime dunque la concentrazione molecolare complessiva della soluzione 0,300 mol. di $Hg(ClO_4)_2$. Si ha allora:

$$\frac{I}{K} = \frac{0,50}{0,54} = 0,926.$$

In queste condizioni di concentrazione e di temperatura, per causa della dissociazione e dell'idrolisi, la soluzione contiene un

numero di molecole e di ioni approssimativamente tre volte maggiore del numero di molecole di $Hg(ClO_4)_2$ disciolte, contiene cioè un numero di molecole e di ioni press'a poco uguale a quello che risulterebbe dalla completa dissociazione del sale. Quindi il rapporto $\frac{I}{C}$, che per le sostanze non dissociate in soluzione diluita è $= 0,54$, in questo caso ha il valore 1,66, cioè un valore un po' maggiore di quello spettante alle sostanze ternarie completamente dissociate. Nella terza colonna della tabella seguente sono calcolati i rapporti $\frac{I}{C}$ tra gli innalzamenti del punto di ebollizione osservati e le rispettive concentrazioni C del perclorato mercurico.

Tabella XXVII.

C	I	$\frac{I}{C} = K'$	$K = \frac{K'}{3}$
0,300	0°,50	1,66	0,55
0,400	» 70	1,75	0,58
0,500	» 90	1,80	0,60
0,600	1°,10	1,83	0,61
0,700	» 34	1,91	0,64
0,800	» 61	2,01	0,67
0,900	» 90	2,11	0,70
1,000	2°,20	2,20	0,73
1,100	» 54	2,31	0,77
1,200	» 90	2,42	0,81
1,300	3°,30	2,54	0,85
1,400	» 73	2,66	0,89
1,500	4°,17	2,78	0,93
1,600	» 61	2,88	0,96
1,700	5°,09	2,99	1,00
1,800	» 64	3,13	1,04
1,900	6°,40	3,37	1,12

Il rapporto $\frac{I}{C}$ ben lungi dunque del rappresentare una costante, aumenta così considerevolmente da essere alla concentrazione 1,900 mol. più che doppio che alla concentrazione 0,300.

Se fosse possibile determinare sperimentalmente le variazioni che la concentrazione molecolare complessiva subisce, mentre dalla concentrazione 0,3 si passa alla concentrazione 1,9, si potrebbe allora calcolare anche il valore dell'innalzamento molecolare per le singole concentrazioni. La cosa invece non è attuabile poichè non si conosce alcun mezzo per misurare il grado di dissociazione di soluzioni così concentrate.

Un fatto però è fuori di dubbio, cioè che il grado di dissociazione della soluzione 0,3 mol. dev'esser più elevato di quello della soluzione 1,9 mol. e quindi passando dalla prima alla seconda concentrazione si debbono incontrare soluzioni con un grado di dissociazione via via più basso e contenenti proporzionalmente un numero sempre minore di ioni.

In quanto all'idrolisi occorre tener presenti due ordini di fatti: da una parte deve diminuire la percentuale del sale idrolizzato con l'aumentare della concentrazione, dall'altra deve diventar maggiore l'idrolisi complessiva poichè, elevandosi la temperatura del solvente da 100°,5 a 106°,4, deve avvenire una maggior dissociazione dell'acqua e quindi un aumento della concentrazione degli ioni OH' che provocano i fenomeni idrolitici.

Quindi se si pone mente alle variazioni di concentrazione che questi diversi ordini di cause possono produrre quando dalla concentrazione 0,3 si passa alla concentrazione 1,9, si deve ammettere che *qualitativamente* il risultato complessivo deve esser una diminuita scissione delle molecole: in quale misura non è possibile saperlo.

Dalle considerazioni esposte risulta che, se non si può calcolare il valore esatto di K per le successive concentrazioni, si può invece calcolare il valore limite *minimo* che può ad esso spettare: basta fare la supposizione che, col salire della concentrazione da 0,3 ad 1,9 mol., resti press'a poco invariato il rapporto di 3 ioni per 1 mol., che si è riscontrato esistere alla concentrazione 0,300 mol. Quando il supposto fosse esatto, si avrebbero i veri valori

dell'innalzamento molecolare dividendo per 3 i valori K' della tabella XXVII: in realtà si otterranno in tal modo dei valori più piccoli del vero, ma da questo probabilmente non molto discosti. Nella quarta colonna della tabella XXVII si hanno appunto i valori dell'innalzamento molecolare K calcolati in base alla supposizione fatta: questi valori si possono accettare tal quali, poichè verranno in seguito impiegati solo per calcoli di indole approssimata.

Calcolo dei risultati. — Se si adottano i valori di K della precedente tabella, si è allora in grado di calcolare le variazioni che teoricamente avrebbero dovuto esser state causate nel punto di ebollizione dall'aggiunta di ioduro mercurico nelle soluzioni di perclorato. Nella tabella XXVIII sono appunto messi a raffronto i valori calcolati e quelli sperimentalmente ottenuti con la soluzione di gr. 0,330 di HgI_2 in perclorato 0,667 mol. (tabella XXIV): nella terza colonna sono dati gli innalzamenti E causati dall'ioduro nel punto di ebollizione della soluzione di perclorato, innalzamenti che vengono dedotti dalle due curve (fig. 8), nella quarta gli innalzamenti teorici E_1 valutati col prodotto $K.C'$ (ove C' è la concentrazione mol. di HgJ_2), nell'ultima infine si ha il rapporto $\frac{E}{E_1} \times 100$ che ci dà la percentuale dell'aumento osservato rispetto al teorico e quindi con una certa approssimazione la percentuale di ioduro mercurico che è entrata in soluzione secondo lo schema 1° (pag. 437).

Tabella XXVIII

5 cmc. di soluzione 0,667 mol. di $Hg(ClO_4)_2$ + gr. 0,330 di HgJ_2				
Mol. $Hg(ClO_4)_2$ per litro	Mol. HgJ_2 per litro	E	E_1	$\frac{E}{E_1}.100$
0,5027	0,1096	0°,042	0°,066	64
0,4775	0,1041	» 040	» 062	64
0,4509	0,0983	» 037	» 058	64
0,4348	0,0948	» 035	» 056	63
0,4056	0,0884	» 032	» 051	63
0,3985	0,0858	» 030	» 050	60

Dalla tabella precedente risulta che, malgrado l'impiego di una soluzione discretamente concentrata di perclorato mercurico e malgrado l'eccesso di quest'ultimo (circa 5 mol. per 1 di HgJ_2), una parte considerevole dell'ioduro mercurico ($^2/_3$ circa) è già contenuta in soluzione sotto forma di ioni $(HgJ)^{\cdot}$, mentre solo $^1/_3$ è entrato a costituire ioni più complicati, legandosi probabilmente secondo l'equazione:

$$Hg^{\cdot\cdot} + 2ClO_4' + HgJ_2 \longrightarrow (Hg_2J_2)^{\cdot\cdot} + 2ClO'_4.$$

senza causare alcuna variazione nella concentrazione molecolare.

Si può quindi ammettere che se fosse possibile impiegare soluzioni un po' meno concentrate di perclorato ($^1/_{10}$ mol. ad es. come si fece nel caso delle misure crioscopiche col cianuro mercurico), l'ioduro mercurico si scioglierebbe in esse causando innalzamenti uguali ai teorici, cioè passerebbe in soluzione esclusivamente secondo l'equazione:

$$Hg^{\cdot\cdot} + 2ClO_4' + HgJ_2 \longrightarrow 2HgJ^{\cdot} + 2ClO_4'$$

E data l'analogia perfetta che si riscontra tra il modo di comportarsi dell'ioduro mercurico con quello del cianuro si può affermare che al sale complesso, descritto da principio, che contiene il perclorato e l'ioduro mercurico in quantità equimolecolari deve spettare la formola di costituzione $HgJ.ClO_4$, poichè nelle soluzioni non troppo concentrate si dissocia secondo lo schema:

$$HgJClO_4 \rightleftarrows HgJ^{\cdot} + ClO_4'$$

Esaminando ora le variazioni del punto di ebollizione causate dall'ioduro mercurico nelle soluzioni concentrate di perclorato mercurico (tabella XXVI) e confrontandole con quelle teoriche calcolate col sussidio dei valori di K della tabella XXVII, si può arguire quali complessi si formino prevalentemente alle varie concentrazioni di perclorato mercurico.

Nella tabella seguente i valori di E sono dedotti dalle curve (fig. 9) e sono tutti negativi, i valori di E_1 sono dati dal prodotto KC' (ove K è il valore corrispondente alle singole concentrazioni di $Hg(ClO_4)_2$ e C' è la concentrazione molecolare di HgJ_2): nell'ultima colonna si hanno i valori dei rapporti $E : E_1$, astrazion fatta dal segno.

TABELLA XXIX.

5 cmc. di soluzione 1,9435 mol. di $Hg(ClO_4)_2$ + gr. 0,550 di HgJ_2				
Mol. $Hg(ClO_4)_2$ per litro	Mol. HgJ_2 per litro	E	E_1	$\frac{E}{E_1}$
1,746	0,2178	— 0°,50	0°,22	2,3
1,660	0,2070	— » 42	» 20	2,1
1,542	0,1924	— » 36	» 18	2,0
1,475	0,1840	— » 32	» 17	1,9
1,437	0,1792	— » 28	» 16	1,7
1,353	0,1688	— » 23	» 15	1,5
1,297	0,1619	— » 18	» 14	1,3
1,262	0,1574	— » 14	» 13	1,1
1,218	0,1520	— » 12	» 125	0,96
1,171	0,1461	— » 09	» 12	0,75
1,117	0,1393	— » 05	» 11	0,45

Dunque, quanto più elevata è la concentrazione della soluzione di perclorato mercurico, tanto più complicati sono i complessi che si formano. Alla concentrazione 1,746 mol. oltre alla reazione:

α) $3Hg^{\cdot\cdot} + 6ClO_4' + HgJ_2 \longrightarrow Hg_4J_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6ClO'_4$

che provoca una diminuzione di concentrazione doppia della concentrazione dell'ioduro mercurico e che dev'esser predominante deve pure avvenire l'altra:

β) $4Hg^{\cdot\cdot} + 8ClO_4' + HgJ_2 \longrightarrow (Hg_5J_2)^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 8ClO'_4$

che dà origine ad una diminuzione di concentrazione tre volte maggiore di quella dell'ioduro. Non è però improbabile che contemporaneamente in causa dell'elevata concentrazione si formino pure delle molecole indissociate:

$Hg^{\cdot\cdot} + 2ClO_4' + HgJ_2 \longrightarrow Hg_2J_2(ClO_4)_2$ diminuzione della concentrazione molecolare = 2.

$2Hg^{\cdot\cdot} + 4ClO_4' + HgJ_2 \longrightarrow Hg_3J_2(ClO_4)_4$ diminuzione della concentrazione molecolare = 5

o i loro prodotti di dissociazione parziale

$$Hg_2J_2(ClO_4)_2 \rightarrow (Hg_2J_2ClO_4)^{\cdot} + ClO_4'$$
$$Hg_3J_2(ClO_4)_4 \rightarrow (Hg_3J_2(ClO_4)_3)^{\cdot} + ClO_4'$$
$$Hg_3J_2(ClO_4)_4 \rightarrow (Hg_3J_2(ClO_4)_2)^{\cdot\cdot} + 2ClO_4'$$
$$Hg_3J_2(ClO_4)_4 \rightarrow (Hg_3J_2(ClO_4))^{\cdot\cdot\cdot} + 3ClO_4'$$

che si stabiliscono cioè degli equilibri molto complessi.

Quando la concentrazione del perclorato mercurico diventa all'incirca 1,5 mol. si ha un abbassamento del punto di ebollizione corrispondente ad una reazione che avverrebbe quasi esattamente secondo lo schema α; quando la concentrazione scende a 1,23 mol. l'abbassamento osservato corrisponderebbe all'equazione più semplice:

$$2Hg^{\cdot\cdot} + 4ClO_4' + HgJ_2 \rightarrow (Hg_3J_2)^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4ClO_4'$$

Continuando a diminuire la concentrazione del perclorato mercurico si hanno diminuzioni del punto di ebollizione via via minori finchè ad una certa concentrazione [circa 0,9 mol. $Hg(ClO_4)_2$] l'ioduro si discioglie senza dar origine ad alcuna variazione: è probabile che allora la soluzione avvenga prevalentemente secondo l'equazione:

$$Hg^{\cdot\cdot} + 2ClO_4' + HgJ_2 \rightarrow Hg_2J_2^{\cdot\cdot} + 2ClO_4'$$

A partire da questo punto l'ioduro sciogliendosi nel perclorato dà origine al fenomeno inverso, causa cioè aumenti nel punto di ebollizione e questi aumenti vanno via via crescendo col diminuire della concentrazione del perclorato; si va allora sempre più accentuando nell'ioduro mercurico la tendenza alla formazione degli ioni più semplici $HgJ^{\cdot}$, finchè si deve arrivare ad una concentrazione di $Hg(ClO_4)_2$ alla quale tutto l'ioduro si scioglie secondo lo schema:

$$Hg^{\cdot\cdot} + 2ClO_4' + HgJ_2 \rightarrow 2HgJ^{\cdot} + 2ClO_4'$$

Per quanto sia assai probabile che nelle soluzioni fortemente concentrate si stabiliscano degli equilibrii complicati e coesistano numerosi cationi dal più semplice $HgJ^{\cdot}$ ai più complicati come $(Hg_4J_2)^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ e $(Hg_5J_2)^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, tuttavia dalle soluzioni di ioduro mercurico in perclorato mercurico si riuscì ad isolare soltanto il composto $HgJClO_4$, cioè il più semplice possibile e non gli altri $Hg_3J_2(ClO_4)_4$. $Hg_4J_2(ClO_4)_6$ ecc. Non è impossibile che anche questi ultimi pos-

sano essere isolati; siccome però le loro proprietà fisiche (solubilità ecc.) devono essere tanto più vicine a quelle del perclorato puro quanto minore è la quantità di HgJ_2 in essi contenuta, deve essere assai grande la difficoltà di cristallizzarli frazionatamente.

d) *Variazione della concentrazione agli elettrodi durante l'elettrolisi.*

Le esperienze precedenti dimostrano che l'ioduro mercurico esiste nelle soluzioni realmente sotto forma di sale complesso; le analogie costanti con i fenomeni osservati nel caso del cianuro mercurico permettono poi di arguire che l'ioduro si deve legare

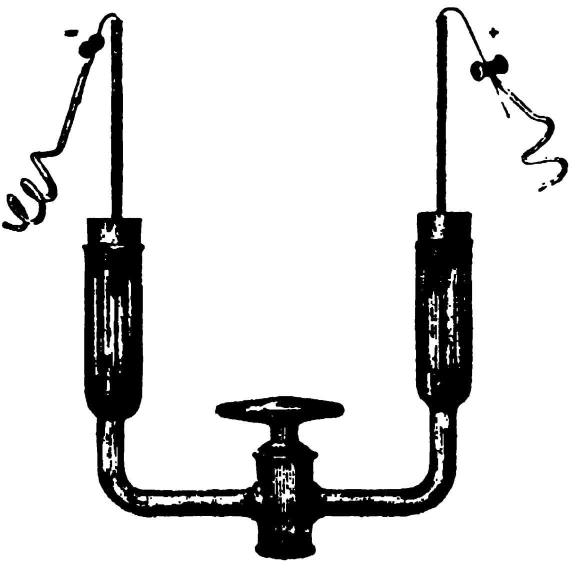


Fig. 10.

agli ioni $Hg^{\cdot\cdot}$ per dare dei cationi complessi. La dimostrazione sperimentale venne data dalle esperienze di trasporto.

Venne impiegata una soluzione di ioduro mercurico in perclorato, contenente un notevole eccesso di quest'ultimo a fine di impedire il più possibile la separazione di sostanza solida agli elettrodi.

Si adoperò l'apparecchio rappresentato nella figura 10; vi si introdussero 20 cmc. precisi di soluzione e si elettrolizzò con una corrente di 24 volta e 0,060 ampère tra elettrodi di platino liscio:

nel circuito era pure inserito un milliamperometro, un voltametro ad argento ed una resistenza regolabile.

All'anodo si ebbe un vivo sviluppo di ossigeno e dopo alcuni minuti incominciò a formarsi una sostanza cristallina, bianca, pesante, che si andava a mano a mano staccando dall'elettrodo e raccogliendo al fondo nella curvatura del tubo; siccome essa non si altera a contatto dell'acqua pura, si deve ammettere che questo composto, che non fu ulteriormente studiato, sia un prodotto di trasformazione del sale complesso.

Al catodo non si forma deposito alcuno; il mercurio che vi si scarica viene immediatamente ridisciolto dalla soluzione concentrata di sale mercurico e la corrispondente quantità di ioni mercurici viene trasformata in mercurosi. Un paio d'ore circa dopo l'inizio dell'elettrolisi incominciò però a formarsi su questo elettrodo una sottile patina rossa di HgJ_2, che aumentò molto lentamente di spessore.

L'intensità della corrente, mantenuta prima pressochè costante, dopo tre ore accennò a crescere: allora si interruppe l'elettrolisi girando il rubinetto. La durata complessiva fu di 190'; l'argento depositato nel voltametro pesava gr. 0,7926.

L'apparecchio che era stato fino allora immerso in una grande vasca ripiena d'acqua a fine di mantenere costante la temperatura, venne tolto dal bagno, asciugato accuratamente e pesato.

Mediante una pipetta si estrasse la soluzione catodica, si staccò quindi il sottile deposito di HgJ_2 aderente all'elettrodo, si lavò prima con acqua, poi con alcool e con etere l'interno dello spazio catodico e lo si dissecco mediante una viva corrente d'aria. Pesando si ebbe per differenza il peso della soluzione catodica e del deposito di HgJ_2 aderente all'elettrodo. Soluzione, deposito di HgJ_2 ed acque di lavatura vennero mescolati a fine di dosarvi la quantità complessiva di iodio.

Si vuotò con le stesse cautele lo spazio anodico, lo si lavò, e dopo disseccamento si pesò di nuovo l'apparecchio: si ebbe così il peso della soluzione anodica e del precipitato bianco in essa contenuto.

Venne determinata la densità della soluzione non elettrolizzata, e da essa si calcolò il volume delle soluzioni anodica e catodica.

Per controllo venne ancora determinato il peso dell'apparec-

chio completamente vuoto: si ottenne così il peso (e quindi il volume) della soluzione contenuta nel foro del rubinetto. Si ottenne:

Volume della soluzione	anodica	=	cmc.	9,456
» »	catodica	=	»	9,898
» »	nel robinetto	=	»	0,639
» complessivo	. . . . . .	=	»	19,993

in ottima concordanza con la quantità di soluzione introdotta nell'apparecchio (20,0 cmc.).

Venne allora dosato l'iodo contenuto nell'intera soluzione anodica e catodica ed in 5 cmc. di soluzione non elettrolizzata. A tal fine le soluzioni diluite con acqua vennero assoggettate all'azione di una lenta corrente di idrogeno solforato: si forma da principio un precipitato giallo-rossiccio che a poco a poco si trasforma completamente in solfuro mercurico nero, pesante. Si osserva però un fatto curioso: se si lascia ancora agire la corrente di H_2S, il precipitato nero si trasforma lentamente a freddo e più rapidamente a caldo (occorrono però sempre molte ore) in un deposito di color bruno-rossastro che diviene poi via via più rosso fino ad assumere un aspetto abbastanza simile a quello del cinabro. Il composto rosso che si forma è appunto costituito dalla modificazione rossa del solfuro mercurico. Dopo aver cacciato l'eccesso di idrogeno solforato mediante una corrente di anidride carbonica, le soluzioni vennero filtrate ed alcalinizzate leggermente con ammoniaca; vi si aggiunse un po' di perossido di idrogeno per ossidare le ultime tracce di H_2S e si scaldò poi per alcuni minuti all'ebollizione a fine di decomporre l'eccesso di H_2O_2. Dopo raffreddamento si acidificò con acido nitrico, si trattò con un eccesso di nitrato d'argento, si raccolse il precipitato di ioduro d'argento in un crogiolo di Gooch e si seccò a 130°.

I. *Analisi della soluzione originaria.* — 5 cmc. di essa diedero gr. 0,5431 di AgJ, quindi contenevano gr. 0,5248 di HgJ_2.

II. *Analisi della soluzione anodica.* — Si ottennero gr. 0,9797 di AgJ corrispondenti a gr. 0,9466 di HgJ_2. Prima dell' elettrolisi in questo volume di liquido erano contenuti gr. 0,9924 di HgJ_2, quindi pel passaggio della corrente si ebbe una migrazione di gr. 0,0458 di HgJ_2 (pari a gr. 0,0256 di iodio) verso il catodo.

III. *Analisi della soluzione catodica.* — Si ottennero gr. 1,1211

di AgJ pari a gr. 1,0832 di HgJ_2. Essendo contenuti prima dell'elettrolisi in 9,898 cmc. di soluzione solo gr. 1,0389 di HgJ_2 ne migrarono dall'anodo gr. 0,0443 corrispondenti a gr. 0,0248 di iodio.

L'aumento di concentrazione dell'ioduro mercurico al catodo è assai rimarchevole, se si pensa che solo una piccola parte della corrente veniva trasformata dai cationi iodomercurici, e ciò in causa del forte eccesso di perclorato mercurico (e quindi di ioni $Hg^{\cdot\cdot}$) esistente nella soluzione.

2° Perclorato di bromomercurio $HgBr.ClO_4$.

Preparazione. — In una soluzione satura a freddo di perclorato mercurico si disciolse, scaldando a bagno maria, una quantità di bromuro mercurico un po' minore di quanto occorreva per saturarla e si lasciò poi raffreddare lentamente. Si separarono dei cristalli bianchi, che all'analisi risultarono costituiti da una miscela di bromuro mercurico e di sale complesso: ciò dimostra già che il bromuro mercurico ha una tendenza minore che l'ioduro mercurico a formare sali complessi.

La soluzione, dalla quale si eran separati i cristalli, venne concentrata lentamente sull'acido solforico a pressione ridotta; dopo qualche giorno si separò una miscela di due specie cristalline differenti, l'una costituita da piccoli prismi bianchi, l'altra da lunghi prismi voluminosi trasparenti. Scaldando leggermente e con precauzione a b. m. questi ultimi si sciolsero completamente (con tutta probabilità non eran che perclorato mercurico, di cui avevano l'aspetto), mentre gli altri rimasti indisciolti, dopo raffreddamento, vennero separati dalle acque madri, rapidamente asciugati su mattonella porosa e quindi seccati su acido solforico.

I. Gr. 0,4173 di sostanza diedero gr. 0,2199 di mercurio.

II. Gr. 0,6103 diedero gr. 0,3045 di AgBr. Quindi:

	Trovato I	Trovato II	Calcolato per $HgBr.ClO_4$
Hg %	52,70	—	52,71
Br »	—	21,23	21,08

Sono cristalli bianchi, duri, che esaminati al microscopio risultano costituiti da corti prismi spesso arrotondati agli spigoli e raggruppati in fasci ed in ammassi mammillonari. Trattati con

poca acqua vengono decomposti con separazione di bromuro mercurico finamente suddiviso; si sciolgono completamente in molta acqua calda. Nell'alcool etilico si sciolgono abbastanza facilmente.

a) Misure crioscopiche.

I risultati delle esperienze sono contenuti nella tabella XXX

TABELLA XXX.

SOLUZIONE	Gr. $HgBr_2$ per litro	Mol. $HgBr_2$ per litro	Abbassamenti del punto di congelamento (media)	Variazioni
Soluzione 0,75 mol. $Hg(ClO_4)_2$			5°,395	
15 cc. id id. + gr. 0,230 $HgBr_2$	15,33	0,0426	5°,459	0°,064
» » + » 0,530 »	35,33	0,0982	5°,523	0°,128

Il bromuro mercurico, a differenza dell'ioduro, sciogliendosi nelle soluzioni concentrate di perclorato mercurico non provoca già diminuzioni, ma bensì aumenti nell'abbassamento del punto di congelamento. Esso causa dunque un aumento della concentrazione, cosa che ci dermette di concludere che la tendenza alla formazione di ioni complessi è per $HgBr_2$ di gran lunga minore che per HgJ_2, con clusione alla quale si era già arrivati in base alle difficoltà molto maggiori che si incontrano nella preparazione del sale complesso $HgBr.ClO_4$.

Il bromuro mercurico non può però esistere nella soluzione di $Hg(ClO_4)_2$ inalterato sotto forma di molecole libere $HgBr_2$. Infatti dalle misure di Morse (¹) risulta che 1 litro d'acqua a 25° scioglie gr. 4,0 circa di bromuro mercurico; nella seconda esperienza la sua concentrazione era invece circa nove volte maggiore e nella prima circa quadrupla, quindi almeno $^8/_9$ nel 2° caso e $^3/_4$ nel 1° della quantità totale di $HgBr_2$ dovevano esser legati in ioni complessi. Dalle misure crioscopiche fatte si può anche, entro certi limiti di approssimazione, dedurre secondo quale equazione ed in quale misura si era legato il bromuro mercurico. Agli schemi

(¹) Z. f. physik. Ch., *41*, pag. 731 (1902).

più semplici possibili di reazione tra $HgBr_2$ ed $Hg(ClO_4)_2$ corrispondono le seguenti variazioni di concentrazione molecolare:

α) $Hg^{\cdot\cdot} + 2ClO_4' + HgBr_2 \rightarrow 2(HgBr)^{\cdot} + 2ClO_4'$ aumento della conc. molecolare = 1

β) $Hg^{\cdot\cdot} + 2ClO_4' + HgBr_2 \rightarrow (Hg_2Br_2)^{\cdot\cdot} + 2ClO_4'$ aumento della conc. molecolare = 0.

Basterà quindi confrontare gli abbassamenti del punto di congelamento osservati con quelli teorici nel caso in cui la reazione avvenisse completamente secondo lo schema α: questi si ottengono moltiplicando la concentrazione C del bromuro mercurico per il valore dell'abbassamento molecolare.

A pag. 429 si è dimostrato che per la concentrazione 0,75 mol. $Hg(ClO_4)_2$ la costante di abbassamento deve avere un valore non minore di 2,4; se si adotta questo valore si ottengono come abbassamenti teorici per le due soluzioni di bromuro mercurico i numeri della 4ª colonna della tabella seguente. Nell'ultima colonna sono calcolati i rapporti tra gli abbassamenti osservati a e quelli teorici a_1: questi rapporti moltiplicati per 100, danno con qualche approssimazione la percentuale del bromuro mercurico che è legato secondo lo schema α).

TABELLA XXXI

SOLUZIONE	Mol. $HgBr_2$ per litro	Variazioni osservate	Variazioni teoriche	$100 \cdot \frac{a}{a_1}$
1ª (più diluita)	0,0426	0°,064	0°,102	62
2ª (più concentrata)	0,0982	0°,128	0°,236	54

I dati della precedente tabella permettono di concludere che almeno una metà del bromuro mercurico esiste nella soluzione sotto forma di ioni $(HgBr)^{\cdot}$, il resto è sotto forma di ioni più complessi, probabilmente sotto forma degli ioni $(Hg_2Br_2)^{\cdot\cdot}$, che si formerebbero secondo l'equazione β.

Il fatto di aver riscontrato abbassamenti minori del teorico può anche in parte esser dovuto alla formazione di molecole indissociate $HgBrClO_4$ $Hg_2Br_2(ClO_4)_2$, ecc.

Misure ebulliscopiche.

Venne anche qui impiegato l' apparecchio ebulliscopico di Beckmann, a corrente continua di vapore, modello 1903, e si seguì lo stesso procedimento sperimentale descritto a proposito dell'ioduro mercurico.

Per poter stabilire quali fenomeni avvengono pel disciogliersi di $HgBr_2$ nelle soluzioni di perclorato, era opportuno determinare anzitutto se il bromuro mercurico sciogliendosi nell'acqua provoca degli innalzamenti anormali. Sulla solubilità del bromuro mercurico nell' acqua bollente non esistono dati precisi; quelli che si trovano nelle solite tabelle debbono esser indubbiamente troppo elevati, poichè in varie prove successive non si riuscì a portare in soluzione che una quantità di $HgBr_2$ molto minore di quella calcolata in base a quei numeri. Dovettero quindi venir impiegate soluzioni assai diluite: gr. 0,213 di $HgBr_2$ vennero introdotti nel tubo ebulliscopico, si aggiunse acqua fredda e si portò rapidamente all'ebollizione facendo ricadere nel tubo stesso il vapore condensato a fine di eliminare le perdite del sale per volatizzazione. I valori trovati sono riassunti nella tabella seguente:

TABELLA XXXII

V	Gr. $HgBr_2$ per litro	Mol. $HgBr_2$ per litro	Innalzamento	Peso mol. calcolato	Peso mol. teorico
cmc. 8,4	25,36	0,0705	$0^o,037$	370	359,9
» 8,75	24,34	0,0676	$0^o,035$	376	

Il bromuro mercurico provoca quindi innalzamenti del punto di ebollizione assolutamente regolari, per quanto si può dedurre dalle misure solo approssimative che sono possibili.

Per determinare quale azione esso esercita sulle soluzioni di perclorato mercurico vennero fatte varie serie di esperienze variando opportunamente le concentrazioni dei due componenti. Nella prima serie venne impiegata una soluzione 0,773 mol. di perclorato mercurico, nella seconda una soluzione 0,9485 mol. e nella terza una soluzione molto più concentrata ancora, cioè 1,9435 mol.; T, T_0 ed I hanno il significato solito. I risultati sperimentali della

prima serie sono compendiati nelle tabelle XXXIII e XXXIV; quelli della seconda nelle tabelle XXXV e XXXVI; quelli della terza nella tabella XXXVII.

TABELLA XXXIII.

5 cmc. di soluzione 0,773 mol. di $Hg(ClO_4)_2$

V (cmc.)	Mol. $Hg(ClO_4)_2$ per litro	T	T_0	I
5,86	0,6601	4°,30	3°,070	1°,230
6,15	0,6284	» 25	» 074	» 176
6,60	0,5852	» 15	» 080	» 070
7,26	0,5326	» 05	» 088	0°,962
7.64	0,5059	» 00	» 091	» 909
8,10	0,4772	3°,95	» 097	» 853
8,47	0,4561	» 91	» 102	» 808

TABELLA XXXIV.

5 cmc. di soluzione 0,773 mol. di $Hg(ClO_4)_2$ + gr. 0,130 di $HgBr_2$

V (cmc.)	Mol. $Hg(ClO_4)_2$ per litro	Mol. $HgBr_2$ per litro	T	T_0	I
6,73	0,5739	0,0536	4°,15	3°,080	1°,070
7,01	0.5510	0.0515	» 10	» 085	» 015
7,39	0,5236	0,0489	» 05	» 089	0°,961
7,87	0,4913	0,0459	» 00	» 095	» 905
8,32	0,4642	0,0434	3°,95	» 100	» 850

Tabella XXXV.

5 cmc. di soluzione 0,9485 mol. di $Hg(ClO_4)_2$

V (cmc.)	Mol. $Hg(ClO_4)_2$ per litro	T	T_0	I
6,80	0,753	4°,67	3°,181	1°,489
7,11	0,668	» 45	» 190	» 260
7,64	0,621	» 33	» 195	» 185
8,25	0,575	» 25	» 200	» 050

Tabella XXXVI.

5 cmc. di soluzione 0,9485 mol. di $Hg(ClO_4)_2$ + gr. 0,480 di $HgBr_2$

V (cmc.)	Mol. $Hg(ClO_4)_2$ per litro	Mol. $HgBr_2$ per litro	T	T_0	I
5,57	0,852	0,240	5°,055	3°,174	1°,881
6,30	0,753	0,212	4°,80	» 181	» 619
6,66	0,712	0,200	» 70	» 185	» 515
7,03	0,675	0,190	» 60	» 189	» 411
7,46	0,636	0,179	» 50	» 193	» 307
7,01	0,591	0,166	» 40	» 198	» 202
8,22	0,577	0,162	» 35	» 200	» 150

TABELLA XXXVII.

5 cmc. di soluzione 1,9435 mol. di $Hg(ClO_4)_2$ + gr. 0,420 di $HgBr_2$

V (cmc.)	Mol. $Hg(ClO_4)_2$ per litro	Mol. $HgBr_2$ per litro	*T*	T_0	*I*
6,34	1,532	0,184	4°,50	— 0°,019	4°,519
6,56	1,481	0,178	» 30	— » 017	» 317
6,70	1,449	0,174	» 15	— » 015	» 165
6,88	1,412	0,170	» 00	— » 014	» 014
7,03	1,382	0,166	3°,85	— » 012	3°,862
7,41	1,311	0,157	» 60	— » 008	» 608
7,64	1,272	0,153	» 40	— » 005	» 405
7,88	1,233	0,148	» 20	— » 003	» 203
8,25	1,177	0,141	» 00	+ » 002	2°,998
8,43	1,153	0,138	2°,90	+ » 003	» 897

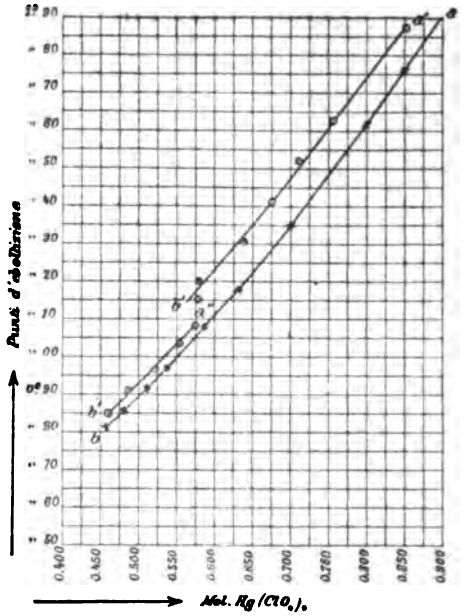


FIG. 11.

Coi dati sperimentali delle prime due serie venne tracciato il diagramma della figura 11. La linea *a b* rappresenta gli innalza-

menti corrispondenti alle successive concentrazioni di $Hg(ClO_4)_2$ puro, la *a'b'* quelli della soluzione più concentrata (gr. 0,480) di bromuro mercurico, la *a"b"* quelli della soluzione più diluita (gr. 0,130) di $HgBr_2$ in soluzione di perclorato.

Risulta immediatamente dall'esame di queste curve che il bromuro mercurico in queste condizioni di concentrazione causa degli aumenti abbastanza considerevoli nella temperatura di ebollizione delle soluzioni di perclorato mercurico. In queste soluzioni esso deve esistere non sotto forma di molecole libere, ma, almeno in gran parte, legato in molecole complesse: infatti nella seconda serie di esperienze la soluzione di perclorato aveva con tutta facilità disciolto una quantità di $HgBr_2$ più che doppia di quella che si era riusciti a portare con stento in soluzione nell'acqua pura. Applicando a questo caso le considerazioni che si sono fatte a proposito dell'ioduro mercurico, si arriva alla conclusione che il bromuro mercurico in queste condizioni deve entrare in soluzione sotto forma di ioni $(HgBr)^{\cdot}$ o anche, in piccola parte, sotto forma di ioni $(Hg_2Br_2)^{\cdot\cdot}$, secondo l'una o l'altra delle equazioni:

α) $Hg^{\cdot\cdot} + 2ClO'_4 + HgBr_2 \longrightarrow 2(HgBr)^{\cdot} + 2ClO_4'$ aumento della concentr. molec. $= 1$

β) $Hg^{\cdot\cdot} + 2ClO_4' + HgBr_2 \longrightarrow (Hg_2Br_2)^{\cdot\cdot} + 2ClO_4'$ aumento della conc. molec. $= 0$

Mediante i valori calcolati nella tabella XXVII per la costante di innalzamento molecolare alle varie concentrazioni di $Hg(ClO_4)_2$ si può determinare, con qualche approssimazione, in quale misura la reazione avviene secondo lo schema α).

E' appunto quanto si è fatto nelle due tabelle XXXVIII e XXXIX, ove E sono gli innalzamenti osservati, E_1 quelli calcolati; il rapporto $\frac{E}{E_1} \times 100$ rappresenta con una certa approssimazione la percentuale di $HgBr_2$ legato secondo lo schema α.

Tabella XXXVIII.

I. Serie

Mol. $Hg(ClO_4)_2$ per litro	Mol. $HgBr_2$ per litro	E	E_1	$\frac{E}{E_1}.100$
0,5739	0,0536	0°,025	0°,033	76
0,5510	0,0515	» 023	» 031	75
0,5236	0,0489	» 024	» 029	83
0,4913	0,0459	» 025	» 028	90
0,4642	0,0434	» 027	» 026	100

Tabella XXXIX.

II. Serie

Mol. $Hg(ClO_4)_2$ per litro	Mol. $HgBr_2$ per litro	E	E_1	$\frac{E}{E_1}.100$
0,753	0,212	0°,135	0°,137	98
0,712	0,200	» 126	» 128	98
0,675	0,190	» 122	» 120	101
0,636	0,179	» 120	» 112	107
0,591	0,166	» 115	» 101	114
0,577	0,162	» 108	» 099	109

Il bromuro mercurico legato in ioni complessi dev'essere contenuto nella soluzione prevalentemente sotto forma di ioni $(HgBr)^{\cdot}$, una parte non trascurabile esiste però probabilmente sotto forma di molecole libere $HgBr_2$.

Dai numeri dell'ultima colonna si può poi dedurre che col diminuire della concentrazione del perclorato mercurico le molecole e gli ioni complessi vanno trasformandosi negli ioni più semplici $(HgBr)^{\cdot}$.

Coi dati della III serie di esperienze venne tracciato il dia

gramma della fig. 12: *ab* è la linea dei punti di ebollizione delle soluzioni di perclorato mercurico, *a'b'* quella delle soluzioni stesse contenenti inoltre il bromuro mercurico. Anche a queste concentrazioni elevatissime il bromuro mercurico dà origine ad innalzamenti del punto di ebollizione, mentre si era visto che in condizioni perfettamente analoghe l'ioduro mercurico causava delle diminuzioni notevolissime. Si ha dunque qui una nuova prova della minor tendenza di $HgBr_2$ a costituire ioni e molecole molto complesse; nelle condizioni in cui il cianuro e l'ioduro tendono a costituire dei complessi molto complicati, esso è contenuto in soluzione prevalentemente sotto forma degli ioni più semplici possibili, cioè $(HgBr)^{\cdot}$.

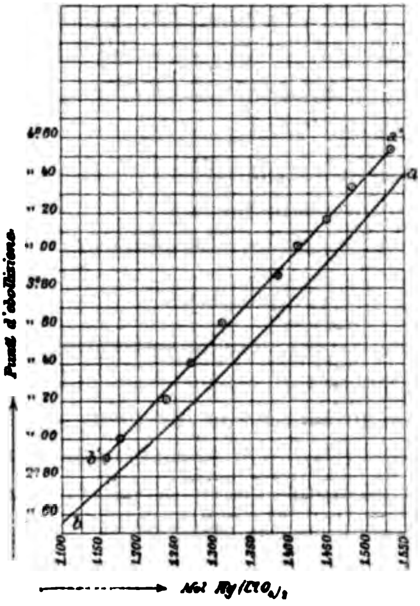


Fig. 12.

c) *Variazione della concentrazione agli elettrodi durante l'elettrolisi.*

Per le esperienze venne impiegato lo stesso apparecchio di cui si era fatto uso per le soluzioni di ioduro in perclorato. Si preparò una soluzione contenente un notevole eccesso di $Hg(ClO_4)_2$ (a tal fine una soluzione satura di perclorato e bromuro mercurio

venne mescolata con l'ugual volume di soluzione concentrata del primo), se ne introdussero 20 cmc. precisi nell'apparecchio e si elettrolizzò tra elettrodi di platino liscio con una corrente di 0,07 ampère e 24 volta. Nel circuito era pure intercalato un voltametro ad argento ed una resistenza variabile; per mantenere costante la temperatura della soluzione l'apparecchio venne immerso in una grande vasca ripiena d'acqua. All'anodo, oltre allo sviluppo gassoso si ha pure formazione di una sostanza bianca insolubile che si raccoglie lentamente al fondo del gomito del tubo, al catodo non si deposita mercurio metallico, ma solo, dopo lungo tempo, una sottile patina biancastra di bromuro mercurico o mercuroso.

La durata dell'elettrolisi fu di 145', l'argento depositato nel voltametro pesava gr. 0,6920.

Seguendo lo stesso procedimento descritto pell'ioduro mercurico si determinò il peso delle soluzioni anodica, catodica e interna al robinetto, si misurò la densità e dal rapporto si ebbero i volumi rispettivi. Si trovò:

Volume della soluzione anodica .	=	cmc.	8,884
» » catodica . .	=	»	10,505
» » nel foro del rubinetto	=	»	0,639
» » complessiva . .	=	»	20,028

in ottima concordanza col volume introdotto inizialmente.

Per l'analisi venne seguìto lo stesso metodo usato nel caso dell'ioduro, cioè si precipitò con idrogeno solforato il mercurio, si scacciò l'eccesso di H_2S con una corrente di anidride carbonica, se ne ossidarono le ultime tracce mediante perossido d'idrogeno in presenza di ammoniaca, si precipitò il bromo sotto forma di bromuro d'argento che venne raccolto in crogiolo di Gooch e seccato a 130°.

1° 5 cmc. di soluzione non elettrolizzata diedero gr. 0,5154 di AgBr, corrispondenti a gr. 0,4936 di $HgBr_2$;

2° l'intera soluzione anodica lasciò separare gr. 0,9011 di AgBr, corrispondenti a gr. 0,8630 di $HgBr_2$. Siccome prima dell'elettrolisi in questo stesso volume di liquido erano contenuti gr. 0,8771 di $HgBr_2$, durante l'esperienza sono dunque andati via dall'anodo gr. 0,0141 di $HgBr_2$;

3° dall'intera soluzione catodica si ottennero gr. 1,0986 di

AgBr, corrispondenti a gr. 1,0522 di $HgBr_2$. Contenendo essa prima dell'elettrolisi solo gr. 1,0370 di bromuro mercurico, si ebbe un aumento di gr. 0,0152 di $HgBr_2$.

Prendendo la media dei risultati, si può concludere che durante l'elettrolisi gr. 0,0147 di bromuro mercurico, pari a gr. 0,0065 di bromo, sono migrati dall'anodo al catodo.

Quindi l'esistenza di cationi complessi risultanti dall'unione del mercurio e del bromo è completamente dimostrata.

3° Composti di cloromercurio.

a) *Perclorato di cloromercurio.*

Si tentò di preparare il sale complesso sciogliendo quantità equimolecolari di perclorato mercurico e cloruro mercurico in acqua, concentrando a b. m. e facendo cristallizzare per raffreddamento: i piccoli prismi bianchi che si ottengono, altro non sono che cloruro mercurico contenente traccie di perclorato mercurico (Hg °/₀ trovato 73,15 calcolato per $HgCl_2$ 73,83). Neanche ponendo la soluzione in essiccatore ad acido solforico e cristallizzando frazionatamente si riuscì ad isolare il sale complesso. Cristallizza invece dapprima del sublimato contenente quantità di perclorato via via maggiori a mano a mano che la soluzione si impoverisce di $HgCl_2$: quando infine la massima parte di questo si è separata, cristallizza allora del perclorato mercurico inquinato da un po' di cloruro. Dunque, mentre il cianuro, l'ioduro ed il bromuro mercurico cristallizzano col perclorato formando dei composti complessi corrispondenti alla formola generale $(HgX)ClO_4$ (dove X può essere CN, I, Br), il cloruro mercurico non mostra tale proprietà. La cosa non deve stupire, poichè si è visto che la tendenza a formare ioni complessi va diminuendo fortemente dall'ioduro al bromuro mercurico ed è quindi naturale prevedere che essa sia ancora assai minore pel cloruro.

Per quanto piccola, una certa tendenza alla formazione di composti complessi esiste però anche nel cloruro mercurico; ciò venne dimostrato dallo studio della conducibilità specifica delle mescolanze di cloruro mercurico con perclorato e con nitrato mercurico.

In queste esperienze si seguì il procedimento adottato nel caso del cianuro. I dati sperimentali sono raccolti nella tabella XL:

nell'ultima colonna sono indicate le differenze $d\,\%$ di conducibilità che le successive aggiunte di cloruro mercurico hanno provocato rispetto alla conducibilità primitiva della soluzione di perclorato.

TABELLA XL.

Cmc. di soluzione $^1/_5$ norm. $HgCl_2$ aggiunti a 5 cmc. di soluzione 0,64 norm. di $Hg(ClO_4)_2$	Gr. equiv. $Hg(ClO_4)_2$ per litro	Gr. equiv. $HgCl_2$ per litro	Mol. $HgCl_2$ per 1 mol. $Hg(ClO_4)_2$	$\varkappa . 10^5$	d
0	0,128	0,000	0	1440	
2	»	0,032	0,25	1455	0,010
4	»	0,064	0,50	1469	00,20
6	»	0,096	0,75	1475	0,024
8	»	0,128	1 —	1481	0,028
10	»	0,160	1,25	1481	0,028
12	»	0,192	1,5	1481	0,028
14	»	0,224	1,75	1481	0,028
16	»	0,256	2 —	1481	0,028
18	»	0,288	2,25	1481	0,028
20	»	0,320	2,5	1481	0,028

Dall'esame della tabella risulta che, mentre l'aggiunta di 1 mol. di $HgCl_2$ per ogni molecola di $Hg(ClO_4)_2$ provoca un aumento del 0,028 per cento nella conducibilità primitiva, l'aggiunta successiva di 1 $^1/_2$ molecola di sublimato non causa più alcun ulteriore aumento. E' tracciando la curva dell'andamento del fenomeno (V. fig. 13) si trova un flesso nettissimo corrispondente al punto in cui la concentrazione delle due sostanze viene ad essere uguale nella soluzione. Si deve quindi ammettere che, per quanto piccola, esiste pure nel cloruro mercurico una certa tendenza alla formazione dell'ione $(HgCl)^{\cdot}$.

Assai convincente è anche qui il confronto tra la curva $\alpha\beta$, che rappresenta la conducibilità delle mescolanze di perclorato e cloruro mercurico, e la retta $\alpha\beta'$, che rappresenta la somma delle

singole conducibilità del perclorato mercurico e del sublimato e dà quindi l'andamento del fenomeno nel caso in cui non esistesse alcuna azione reciproca tra i due sali presenti in soluzione.

Dunque anche il cloruro mercurico può, col perclorato, formare un sale complesso, il perclorato di cloro-mercurio; di questo si forma però una quantità così piccola che non riesce possibile isolarlo dagli altri due prodotti che l'accompagnano. Un'idea della piccolezza della quantità di sale doppio che si forma (si tratta in realtà dei suoi prodotti di dissociazione, ma si può, senza grave errore, ammettere che la relazione sia la stessa a cagione della grande elettroaffinità dell'ione ClO_4') la si può avere dal confronto tra l'aumento della conducibilità (aumento del 20,1 %) che 1 mol.

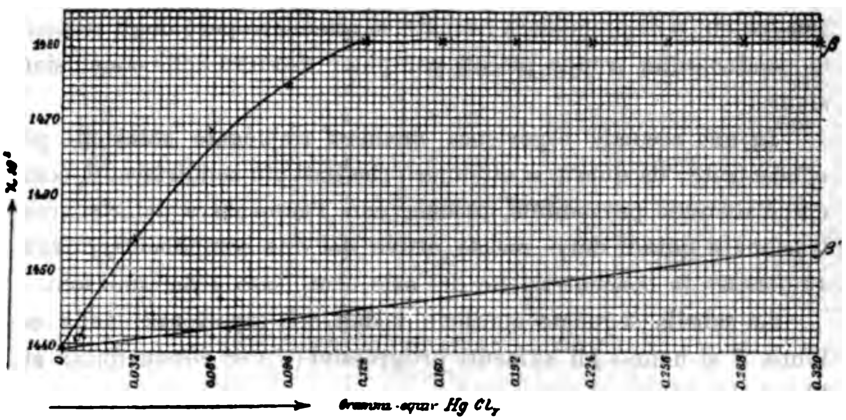


FIG. 13.

di $Hg(CN)_2$ aveva provocato in una soluzione 0,192 norm. di perclorato mercurico e quello che si è osservato in questo caso (0,028 %), per l'aggiunta di 1 mol. di $HgCl_2$ ad una soluzione 0,128 norm. di perclorato: la tendenza del cianogeno a formare ioni HgCN sarebbe circa 500 volte maggiore di quella del cloro.

b) *Nitrato di cloromercurio.*

Non si riuscì nemmeno a preparare il sale $(HgCl)NO_3$, ma, come già era avvenuto a Morse [1], si ottennero soltanto delle mescolanze di cloruro mercurico con nitrato mercurico: la quantità

[1] Morse, Z. f. physik. Ch., *41*, pag. 712 (1902).

di questo nei cristalli andava aumentando leggermente di mano in mano che la soluzione, contenente originariamente quantità equimolecolari dei due componenti, si impoveriva di cloruro mercurico; rimase in fine un liquido denso, sciropposo, con forte odore di acido nitrico, contenente soltanto più tracce di cloruro mercurico.

Per vedere se il nitrato di cloromercurio non può realmente esistere, vennero misurate anche in questo caso le variazioni che il cloruro mercurico causa nella conducibilità delle soluzioni di nitrato mercurico.

In una prima esperienza si impiegò una soluzione $^2/_5$ norm. di $HgCl_2$ ed una soluzione 0,64 norm. di nitrato mercurico, contenente un piccolo eccesso di acido nitrico affinchè nella diluizione le soluzioni si mantenessero limpide; si ottennero però degli aumenti di conducibilità troppo piccoli per poter dedurre delle conclusioni sicure.

In una seconda esperienza vennero impiegate soluzioni più concentrate; da queste si ottennero risultati più soddisfacenti, come era d'altronde prevedibile, poichè, con l'aumentare della concentrazione e quindi delle masse attive dei due componenti, doveva aumentare la concentrazione del sale complesso e dei suoi ioni.

La tabella seguente contiene i dati dell'esperienza; nella colonna *d* si hanno gli aumenti progressivi ($^0/_0$) di conducibilità subiti dalla soluzione originaria.

TABELLA XLI.

Cmc. di soluz. di $HgCl_2$ aggiunti a 3 cmc. di soluzione di $Hg(NO_3)_2$	Gr. equiv. $Hg(NO_3)_2$ per litro	Gr. equiv. HNO_3 in eccesso per litro	Gr. equiv. $HgCl_2$ per litro	Mol. $Hg(Cl)_2$ per 1 mol. $Hg(NO_3)_2$	$\varkappa . 10^5$	d
0	0,3293	0,0094	0,0000	0	2854	
1	»	»	0,0219	0,067	2865	0,004
2	»	»	0,0438	0,133	2879	0,009
3	»	»	0,0657	0,2	2892	0,013
5	»	»	0,1094	0,333	2921	0,023
7	»	»	0,1532	0,467	2941	0,030
10	»	»	0,2189	0,67	2975	0,042
12	»	»	0,2627	0,8	2994	0,049
15	»	»	0,3283	1 —	3019	0,058
18	»	»	0,3940	1,2	3025	0,060
21	»	»	0,4596	1,4	3031	0,062

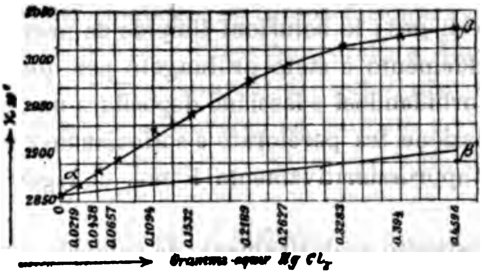


FIG. 14.

I dati sperimentali che si ottengono in questo caso non lasciano alcun dubbio intorno alla formazione del composto $HgClNO_3$ o per meglio dire intorno alla esistenza dei suoi ioni $HgCl^{\cdot}$ e NO_3'. Infatti, tracciando la curva dell'esperienza, si trova (V. fig. 14), corrispondentemente al punto in cui il nitrato mercurico ed il sublimato raggiungono la stessa concentrazione molecolare, un flesso ben distinto che corrisponde appunto alla formazione dell'equilibrio

$$HgClNO_3 \rightleftarrows HgCl^{\cdot} + NO_3'.$$

Appunto per la reazione che avviene tra i due composti, la curva $\alpha\beta$ sta di molto al di sopra della retta $\alpha\beta'$, che rappresenta la somma delle conducibilità parziali della soluzione di nitrato mercurico e del sublimato aggiunto. A partire dal punto in cui i due componenti raggiungono la stessa concentrazione molecolare, gli aumenti di conducibilità divengono assai minori e la linea $\alpha\beta$ diviene parallela alla $\alpha\beta'$.

Anche in questo caso però (come già pel perclorato) l'aumento di conducibilità provocato dal cloruro nelle soluzioni di nitrato mercurico è assai più basso di quello causato dal cianuro (circa 460 volte minore). In altre parole la tendenza alla formazione del del composto $HgCl.NO_3$ esiste senza dubbio ed è tanto più spiccata quanto maggiore è la massa attiva delle sostanze reagenti; essa è però sempre di gran lunga minore di quella che si è riscontrata nei composti mercurici contenenti i radicali CN, I, Br.

4° Perclorato di solfocianato-mercurio.

Il solfocianato mercurico si scioglie facilmente nelle soluzioni concentrate e calde di perclorato mercurico dando origine ad un vivo sviluppo di gas; le soluzioni limpide da principio, vanno, dopochè il riscaldamento è stato prolungato per qualche minuto, rapidamente intorbidandosi e lasciano depositare un composto bianco, pesante. La reazione tra perclorato e solfocianato cessa solo quando si è aggiunto approssimativamente 1 mol. di $Hg(SCN)_2$ per 2 mol. di $Hg(ClO_4)_2$.

Il gas è costituito esclusivamente da anidride carbonica. Il composto che si separa è formato da piccolissimi prismi, corti, trasparenti, insolubili nell'acqua e negli acidi anche concentrati, completamente solubili solo nell'acqua regia; esplode violentemente tanto pel riscaldamento che per l'urto, mandando una fiamma azzurra. Dalle reazioni risulta che contiene composti solforati; sulla sua composizione non si fecero però ulteriori ricerche. La soluzione, filtrata dal precipitato, non contiene più che tracce di mercurio; raffreddandosi lascia separare dei cristalli aghiformi, molto solubili nell'acqua, che dànno un notevole sviluppo di ammoniaca quando

vengano scaldati con alcali fissi; contengono cloro sotto le tre forme di perclorato (prevalentemente), di clorato e di cloruro.

Da quanto precede risulta che tra l'ione solfocianato e l'ione perclorato avviene una reazione analoga a quella osservata nel caso del riscaldamento del perclorato di cianomercurio; il carbonio viene ossidato ad anidride carbonica, l'azoto trasformato in ammoniaca o in basi amidiche, lo zolfo resta combinato nel composto esplosivo; contemporaneamente l'ione ClO_4' viene parzialmente ridotto a ClO_3' e Cl'.

È dunque impossibile preparare il perclorato di solfocianatomercurio operando a caldo, poichè esso dev'essere, al pari del perclorato di cianomercurio, molto instabile a temperatura elevata.

Il solfocianato mercurico si scioglie pure in quantità discreta nelle soluzioni concentrate e fredde di perclorato mercurico. Saturando alla temperatura ordinaria una soluzione molto concentrata di $Hg(ClO_4)_2$ con del solfocianato mercurico e concentrando poi sull'acido solforico non si riuscì però a preparare il sale complesso, poichè avviene anche in queste condizioni, sebbene con velocità molto minore, la decomposizione che si era osservata a caldo. Già dopo alcune ore si separa un po' del composto bianco esplosivo e col tempo ne va via via aumentando la quantità: la reazione non è però completa neanche dopo qualche settimana.

Risultati migliori si ottennero invece facendo avvenire la concentrazione rapidamente ed a bassa temperatura. Una soluzione di perclorato mercurico venne saturata di solfocianato mercurico a 10°, si filtrò rapidamente attraverso ad amianto e si concentrò a pressione ridotta in un essiccatore ad acido solforico che venne mantenuto in un ambiente freddo (— 2° circa). Dopo un giorno si separarono delle croste cristalline bianche, le quali vennero separate dalle acque madri ed asciugate rapidamente sopra una mattonella di porcellana porosa. La sostanza, seccata sull'acido solforico, subì una diminuzione di peso del 1,21 %; essa non contiene quindi dell'acqua di cristallizzazione, poichè, all'eliminazione di 1 molecola d'acqua corrisponderebbe una diminuzione di peso del 2,46 %.

I. Grammi 0,4575 di sostanza elettrolizzati in presenza di acido nitrico diedero gr. 0,2546 di mercurio.

II. Grammi 0,4006 vennero ossidati con acqua di bromo in presenza di idrato sodico; dopo aver acidificato con acido cloridrico si precipitò con cloruro di bario: si ottennero gr. 0,2515 di $BaSO_4$.

Si ha quindi:

	Trovato I	II	Calcolato per $Hg(ClO_4)_2 . Hg(SCN)_2$
Hg %	55,65	—	55,94
S %	—	8,62	8,97

Misure crioscopiche.

I risultati sono riassunti nella tabella XLII. Nell'ultima colonna sono citate le variazioni che teoricamente avrebbero dovuto avvenire quando le molecole di solfocianato fossero esistite inalterate nella soluzione accanto a quelle di perclorato; questi numeri vennero ottenuti moltiplicando il valore dell'abbassamento molecolare a questa concentrazione (v. pag. 429) per la concentrazione di $Hg(SCN)_2$.

TABELLA XLII.

SOLUZIONE	Gr. $Hg(SCN)_2$ per litro	Mol. $Hg(SCN)_2$ per litro	Abbassamenti del punto di congelamento (media)	Variazioni Osservate	Variazioni Teoriche
Soluz. 0,75 mol. $Hg(ClO_4)_2$			5°,395		
10 cc. soluz. 0,75 + gr. 0,1581 $Hg(SCN)_2$ . . .	15,81	0,0500	5°,328	— 0°,067	+ 0°,120
12 cc. soluz. 0,75 + gr. 0,3850 $Hg(SCN)_2$ . . .	32,09	0,1015	5°,245	— 0°,150	+ 0°,244

Dalle esperienze risulta che il solfocianato mercurico in queste condizioni di concentrazione dà esso pure origine, al pari del cianuro e dell'ioduro mercurico, a considerevoli diminuzioni nell'abbassamento del punto di congelamento; si deve quindi ammettere che disciogliendosi non produce degli aumenti, ma delle diminuzioni nella concentrazione molecolare complessiva. Il solfocianato ha quindi una elevata tendenza alla costituzione di cationi complessi e, per considerazioni analoghe a quelle fatte pei complessi precedentemente studiati, si può ammettere che in queste condizioni esso sia contenuto in soluzione prevalentemente sotto forma di ioni $Hg_2(SCN)_2^{\cdot\cdot}$ e $Hg_3(SCN)_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ formatisi secondo le equazioni:

$Hg^{\cdot\cdot} + 2ClO_4' + Hg(SCN)_2 \rightarrow Hg_2(SCN)_2^{\cdot\cdot} + 2ClO_4'$ diminuzione della conc. molec. = 0

$2Hg^{\cdot\cdot} + 4ClO_4' + Hg(SCN)_2 \rightarrow Hg_3(SCN)_2^{''} + 4ClO_4'$ diminuzione della conc. molec. = 1.

5° Azione dell'ossido giallo di mercurio sul perclorato mercurico.

Da Masumi Chikashigé venne descritto (1) il composto $2Hg(ClO_4)_2 \cdot HgO . 12H_2O$, composto che, secondo il citato A., è solubile nell'acqua con separazione di una piccola quantità di ossido mercurico.

Siccome un composto mercurico basico solubile presentava un grande interesse, poichè avrebbe permesso di completare le ricerche precedentemente descritte sulla costituzione dei sali mercurici complessi, si tentò di prepararlo: tutti i tentativi riuscirono però infruttuosi, poichè si ottennero sempre delle miscele a composizione variabile di vari sali basici.

Dallo studio delle variazioni che l'ossido giallo di mercurio provoca nel punto di ebollizione delle soluzioni di perclorato mercurico, quando viene in esse disciolto, risulta che HgO dà origine ad una diminuzione della concentrazione molecolare primitiva e che deve quindi costituire degli ioni complessi. Le esperienze innanzi ricordate sull'azione che il cianuro, l'ioduro ed il solfocianato mercurico esercitano sul perclorato mercurico, come pure quelle che verranno in seguito descritte per chiarire la costituzione dei composti complessi, che il solfuro mercurico forma combinandosi con l'acetato, ci permettono di escludere che si formino degli anioni complessi e di affermare quindi che HgO deve, almeno in quelle condizioni sperimentali di elevatissima concentrazione di $Hg(ClO_4)_2$, legarsi con gli ioni $Hg^{\cdot\cdot}$ del perclorato per costituire dei cationi complessi. Sarebbe stato poi molto interessante, anzi addirittura necessario per portare una luce completa su questi fenomeni, studiare il comportamento dell'ossido mercurico verso le soluzioni di perclorato di media concentrazione: la cosa è però praticamente impossibile, perchè l'ossido mercurico è già appena mediocremente solubile nelle soluzioni concentrate di perclorato mercurico.

Per lo stesso motivo non fu possibile fare delle misure crio-

(1) Journ. of Chem. Soc., pag. 822 (1905).

scopiche e delle determinazioni di trasporto, tanto più poi che nelle soluzioni non si può titolare l'ossido mercurico, come si era potuto fare nel caso dell'ossicianuro.

Preparazione. — Secondo Chikashigé: « Il perclorato ossimercurico idrato $OHg_3(ClO_4)_4 . 12H_2O$ si ottiene facendo digerire un eccesso di HgO in una soluzione di perclorato mercurico, filtrando su amianto e concentrando a bagno maria fino a densità conveniente: per evaporazione ulteriore in essiccatore a freddo si depositano i cristalli..... ».

Operando in tal modo ed usando una soluzione contenente 15 gr. di perclorato mercurico in 35 cmc. circa d'acqua, si ottennero dopo molti giorni dei prismi bianchi, opachi, non deliquescenti, che vennero asciugati su mattonella porosa: all'esame microscopico risultarono trasparenti, omogenei e costituiti apparentemente da una unica specie cristallina.

In contatto con l'acqua si ricoprivano immediatamente di una patina superficiale gialla che ostacolava l'attacco ulteriore da parte del liquido; scaldando, la decomposizione avveniva rapidamente in modo completo. L'analisi diede i seguenti risultati:

Mercurio totale	%	71,43	
» allo stato mercuroso	»		48,82
» » mercurico	»		22,58
ClO_4	»	22,31	

Se si confrontano i dati analitici con le percentuali corrispondenti alle varie formole possibili, si vede che il sale analizzato non corrisponde ad alcuna di esse, per quanto si avvicini alla composizione richiesta dalla formola $Hg_2(ClO_4)_2.HgO.H_2O$. Si ha infatti:

	Hg totale	Hg (mercurico)	Hg (mercuroso)	ClO_4
Calc. per $Hg_2(ClO_4)_2.HgO.H_2O$	72,03	24,00	48,03	23,88

In un secondo tentativo venne impiegata una soluzione più concentrata di perclorato mercurico a fine di portare in soluzione una quantità maggiore di HgO. Ad una soluzione di 25 gr. circa di $Hg(ClO_4)_2$ in 15 gr. d'acqua si aggiunsero 5 gr. di HgO, e si disciolse quest'ultimo scaldando all'ebollizione a ricadere; la soluzione, dotata di reazione nettamente acida malgrado la forte quantità di ossido disciolto, venne concentrata nel vuoto sull'acido solforico alla temperatura ordinaria. Dopo un giorno si separarono

dei piccoli prismi bianchi, opachi, molto pesanti, decomponibili dall'acqua con separazione di ossido. Esaminati al microscopio presentavano la forma di corti prismi, ad angoli arrotondati, poco trasparenti, ma omogenei e con l'aspetto di una specie ben definita e pura: l'analisi dimostrò però che il composto non corrispondeva ad alcuna formola, ma doveva risultare da vari sali mescolati.

In un terzo tentativo si seguì il seguente procedimento: In un piccolo matraccio d'Erlenmeyer si introdussero gr. 29,2 di ossido giallo di mercurio e 30 cmc. di soluzione 6,0035 normale di acido perclorico, ossia le quantità dei due componenti teoricamente necessarie per la formazione del composto $2Hg(ClO_4)_2.HgO.12H_2O$, poichè si avevano 3 mol. HgO per 4 mol. $HClO_4$ ed un piccolo eccesso d'acqua.

Scaldando per circa due ore a 90°-95° in stufa l'ossido si sciolse completamente; la soluzione era incolora, dotata di reazione acida molto netta, non conteneva sale mercuroso e per diluizione con acqua dava un abbondante precipitato di ossido mercurico. Concentrando lentamente sull'acido solforico alla temperatura e pressione ordinaria questa soluzione, si ottennero tre successive cristallizzazioni:

α) Nella prima si separarono dei corti prismi ad angoli arrotondati, bianchi, pesanti, perfettamente trasparenti ed omogenei all'esame microscopico, decomponibili dall'acqua con separazione di HgO: avevano la seguente composizione:

	Trovato	
	1°	2°
Mercurio %	65,97	65,92
ClO_4 »	27,22	27,35
HgO »	41,48	—

Se si confrontano i dati analitici con le percentuali corrispondenti alle formole scritte sotto si vede che il composto analizzato non corrisponde ad una formola ben definita, per quanto si avvicini sufficientemente alla composizione richiesta dalla formola $2Hg(ClO_4)_2.3Hg(OH)_2$. Si ha infatti:

	Hg	ClO_4	HgO
Calcolato per $Hg(ClO_4)_2 . HgO$	65,05	32,30	35,13
» $2Hg(ClO_4)_2 . 3HgO$	69,16	27,51	44,82
» $2Hg(ClO_4)_2 . 3HgO . 3H_2O$	66,68	26,52	43,21

β) Nella seconda si ottennero dei cristalli completamente simili ai primi ed aventi la composizione seguente:

Mercurio	°/₀	68,90
ClO_4	»	25,11

Sono dunque un po' più ricchi di mercurio di quelli della prima cristallizzazione; neanche essi non corrispondono però ad alcuna formola.

γ) Nella terza si separarono dei prismi allungati e sottili, raggruppati in croste, abbastanza deliquescenti, di aspetto assai diverso dagli altri e apparentemente non del tutto omogenei: nell'acqua si scioglievano pressochè completamente, lasciando indietro appena una piccola quantità di HgO. Avevano la composizione:

Mercurio	°/₀	43,03
ClO_4	»	42,05

composizione che si avvicina assai a quella del perclorato neutro parzialmente disidratato ed inquinato da un po' di HgO, ma che è enormemente lontana da quella corrispondente ad un sale basico qualunque. Si ha infatti:

	Hg	ClO_4
Calcolato per $Hg(ClO_4)_2 . 4H_2O$	42,47	42,24
» » $2Hg(ClO_4)_2 . HgO . 12H_2O$	48,78	32,34

Dall'analisi dei prodotti della cristallizzazione frazionata di una soluzione contenente due mol. di $Hg(ClO_4)_2$ per 1 mol. di HgO, contenente cioè i due sali nel rapporto stesso trovato da Masumi Chikashigé, risulta quindi:

1° Che non si separano dei composti con una composizione costante e ben definita, ma bensì delle mescolanze di cristalli.

2° Che si separano da principio dei composti molto basici contenenti approssimativamente 2 mol. di perclorato mercurico neutro per 3 mol. di ossido mercurico.

3° Che immediatamente dopo questi, quando cioè la massima parte dell'ossido si è separato, cristallizza del perclorato neutro inquinato da piccole quantità di ossido.

4° Che anche quest'ultimo non si scioglie completamente nell'acqua, ma lascia separare tutto o quasi tutto l'ossido di mercurio.

Senza voler quindi escludere l'esistenza del composto 2Hg-$(ClO_4)_2$. HgO . $12H_2O$ affermata dal Chikashigé in base ad un *solo dosamento di mercurio*, si deve però ammettere che la sua preparazione è per lo meno molto difficile e malsicura e che, se questo sale esiste, non deve essere solubile nell'acqua, ma deve venir da questa decomposto pressochè completamente.

Misure ebulliscopiche — Venne seguito il procedimento sperimentale solito. In una prima esperienza a 5 cmc. di soluzione 1,9435 mol. di perclorato mercurico si aggiunsero gr. 0,310 di ossido giallo di mercurio. Questo non si disciolse completamente, di guisa che i valori trovati, i quali sono contenuti nella tabella XLIII, sono quelli spettanti ad una soluzione satura di HgO in quelle condizioni di concentrazione.

In una seconda esperienza venne impiegata una quantità un po' meno considerevole di ossido mercurico, acciocchè questo si sciogliesse completamente e fosse quindi possibile calcolarne la concentrazione; venne inoltre adoperata una soluzione più concentrata di perclorato mercurico per agevolare lo scioglimento dell'ossido: i risultati sono contenuti nelle tabelle XLIV e XLV.

TABELLA XLIII.

5 cmc. di soluzione 1,9435 mol. di $Hg(ClO_4)_2$ + gr. 0,310 di HgO

V (cmc.)	Mol. $Hg(ClO_4)_2$ per litro	T	T_6	I	E
7,00	1,388	3°,45	— 0°,012	3°,462	— 0°,22
7,08	1,374	» 40	— » 011	» 411	» 20
7,24	1,342	» 30	— » 009	» 309	» 18
7,49	1,297	» 15	— » 007	» 157	» 16
7,72	1,260	» 00	— » 004	» 004	» 14
8,10	1,200	2°,80	» 000	2°,800	» 12
8,40	1,157	» 65	+ » 003	» 647	» 11
8,58	1,132	» 55	+ » 005	» 545	» 10

TABELLA XLIV

	5 cmc. di soluzione 2,5 mol. di $Hg(ClO_4)_2$			
V	Mol. $Hg(ClO_4)_2$ per litro	*T*	T_0	*I*
6,55	1,910	6°,40	— 0°,115	6°,515
6,73	1,856	5°,90	» 112	» 012
6,88	1,817	» 60	» 110	5°,710
7,18	1,741	» 20	» 108	» 308
7,34	1,704	» 00	» 106	» 106
7,64	1,636	4°,70	» 102	4°,802
7,94	1,573	» 40	» 098	» 498
8,22	1,520	» 20	» 095	» 295
8,46	1,478	» 00	» 092	» 092
8,67	1,442	3°,85	» 090	3°,940

TABELLA XLV

	5 cmc. di soluzione 2,5 mol. di $Hg(ClO_4)_2$ + gr. 0,193 di HgO						
V (cmc)	Mol. $Hg(ClO_4)_2$ per litro	Mol. HgO per litro	*T*	T_0	*I*	*E*	E_1
6,59	1,897	0,1356	6°,00	— 0°,114	6°,114	— 0°,26	+ 0°,15
6,75	1,852	0,1324	5°,70	» 112	5°,812	— » 18	» 14
6,94	1,801	0,1288	» 40	» 110	» 510	— » 14	» 13
7,27	1.719	0,1229	» 00	» 106	» 106	— » 12	» 12
7,54	1,659	0,1186	4°,70	» 103	4°,803	— » 10	» 12
7,88	1,586	0,1134	» 40	» 100	» 500	— » 09	» 11
8,10	1,543	0,1103	» 20	» 097	» 297	— » 08	» 10
8,34	1.499	0,1071	» 00	» 094	» 094	— » 076	» 10
8,61	1,452	0,1038	3°,80	» 090	3°,890	— » 072	» 09

Nella figura 15 è rappresentato graficamente l'andamento delle due esperienze.

ab rappresenta la curva di ebollizione delle soluzioni di perclorato mercurico puro, *a''b''* quella della soluzione di perclorato satura di HgO; *a'b'* quella della soluzione di perclorato più gr. 0,193 di HgO.

Risulta immediatamente dal loro esame che l'ossido mercurico provoca una diminuzione nel punto di ebollizione delle soluzioni di perclorato mercurico, ossia disciogliendosi dà origine ad una diminuzione della concentrazione molecolare primitiva.

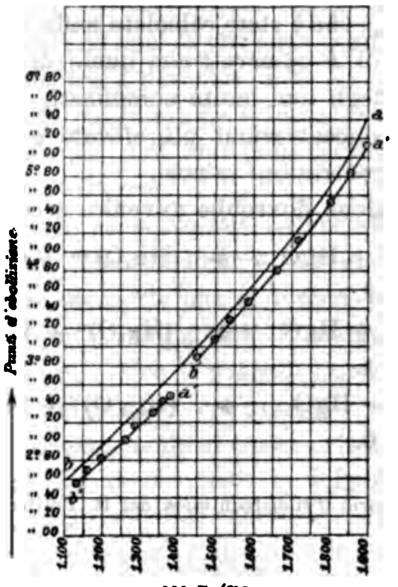


Fig. 15.

Non solo, ma dal loro andamento si deduce che quanto più concentrate sono le soluzioni di perclorato tanto maggiori sono le diminuzioni della concentrazione molecolare, ossia tanto più complicati sono i composti complessi che si costituiscono. Si ha dunque qui un fenomeno analogo a quello che si era osservato sciogliendo dell'ioduro mercurico nelle soluzioni molto concentrate di perclorato.

Nelle colonne *E* sono appunto, col sussidio delle curve, cal-

colate le variazioni che l'ossido mercurico ha causato nell'innalzamento del punto di ebollizione delle soluzioni di perclorato: i loro valori sono naturalmente negativi poichè rappresentano delle diminuzioni.

Nella tabella XLV sono pure stati calcolati gli aumenti E_1 che l'ossido mercurico avrebbe dovuto causare nel punto di ebollizione delle soluzioni di perclorato, quando le sue molecole disciogliendosi fossero rimaste libere ed inalterate accanto alle molecole ed agli ioni prima esistenti; i valori di E_1 vennero ottenuti moltiplicando le concentrazioni molecolari dell'ossido, date nella terza colonna, per l'innalzamento molecolare alle rispettive concentrazioni di $Hg(ClO_4)$ che è stato calcolato nella tabella XXVII. Confrontando i valori di E osservati con quelli di E_1 si vede che si debbono formare degli ioni molto complicati, probabilmente del tipo $(Hg_4O)^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ alle concentrazioni più elevate e del tipo $(Hg_3O)^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ e $(Hg_2O)^{\cdot\cdot}$ alle concentrazioni minori.

La loro formazione dovrebbe avvenire secondo le equazioni:

$3Hg^{\cdot\cdot} + 6ClO_4' + HgO \rightarrow (Hg_4O)^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6ClO_4'$ diminuzione della conc. mol. $= 2$.

$2Hg^{\cdot\cdot} + 4ClO_4' + HgO \rightarrow (Hg_3O)^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4ClO_4'$ diminuzione della conc. mol. $= 1$.

$Hg^{\cdot\cdot} + 2ClO_4' + HgO \rightarrow (Hg_2O)^{\cdot\cdot} + 2ClO_4'$ diminuzione della conc. mol. $= 0$.

Torino, Laboratorio d'Elettrochimica del R. Politecnico.

Sulla natura elettrica delle soluzioni colloidali.

Nota di N. PAPPADÀ.

(Giunta il 29 maggio 1908).

Il comportamento elettrico delle soluzioni colloidali rispetto alla corrente, e la coagulazione per mezzo degli elettroliti inducono, come ho detto nei miei precedenti lavori, ad ammettere una carica elettrica nelle particelle colloidali. E siccome il colloide è neutro nel suo complesso, così bisogna supporre nel liquido circondante i granuli una carica di segno opposto a quello della ca-

rica da essi posseduta; e siccome la filtrazione sotto pressione permette di eliminare una parte più o meno grande del liquido senza che lo stato neutro venga modificato vuol dire che la carica compensatrice sia nella immediata vicinanza di quella dei granuli precisamente come se quelle cariche opposte fossero le cariche di contatto fra i granuli ed il liquido che li circonda.

In un bel libro tedesco: Allgmeine chemie der Kolloide Von Dr Arthur Müller è riassunta l'intricata letteratura sull'importante argomento dei colloidi; e con mirabile pazienza l'autore riassume tutti i lavori dagli ultimi e geniali del Zisgmondy a quelli di nessuno interesse scientifico; però si cura poco di riassumere alcuni lavori italiani (è quasi abituale questa negligenza nelle riviste tedesche), parlo degli ultimi miei lavori sulla coagulazione che vanno dal 1903 al 1908; mentre a dir vero sono di un certo interesse; e la mia ipotesi sulla coagulazione è forse, anzi è senza dubbio la più splendida riconferma dell' idea della natura elettrica dei colloidi, tanto agitata dal Perrin.

Una ipotesi che, in rapporto alla natura elettrica dei colloidi, è più da pigliarsi in considerazione, è certamente quella del Duclaux. Questo autore ammette che il doppio strato elettrico, che si stabilisce intorno ai granuli colloidali, sia determinato dalla carica elettrica degli ioni; cioè il granulo porta fissato su di esso alcuni ioni, mentre nel liquido circostante vi saranno dei ioni di carica opposta. Da questo modo di vedere risulta che le due sorte di ioni sono quelle che determinano la doppia carica compensatrice nei colloidi. Questo modo di vedere, in realtà molto artifizioso è anche basato su esperimenti mal condotti ed è in contradizione con molti fatti sperimentali ed in ispece con i miei esperimenti sulla coagulazione addirittura sconosciuti nella letteratura dei colloidi.

L'idea del Duclaux è in rapporto con l'altra che lo stato colloidale esiste solo in presenza di elettroliti; asportando questi non esiste più lo stato colloidale della materia.

Il Duclaux con esempi che più possono far comodo alla sua idea dimostra come sul granulo dell'idrato ferrico colloidale si addensi il ione H o Fe, determinando così la carica del granulo, e sul ferrocianuro di rame (colloide negativo) si addensino gli ioni Fe $(CN)_6$ mentre nel liquido restano per il primo Cl, e per il secondo

K·. Ora io domando come l'autore mette in relazione questo suo modo di vedere con il fatto che alcuni colloidi, come i metalli e quelli rigonfiantisi in acqua, assumono lo stato colloidale senza l'intervento di elettroliti? Ma anche a voler essere larghi perchè l'azzurro di berlino, il ferro cianuro di rame, l'acido silicio vanno in soluzione solo quando vengono trattati con determinate soluzioni di elettroliti, i cui ioni non sono quelli che secondo il Duclaux determinerebbero la carica? E perchè i colloidi «come io ho fatto osservare» precipitano solo quando sono perfettamente dializzati o per lo meno esenti dell'eletrolita che ne ha determinata originariamente la soluzione colloidale?

Sono state formulate varie altre ipotesi intorno alla natura dei colloidi come quelle del Bredig e Hardy, di Feundlich, di Billitzer, di Quincke, del Bemmelen ecc.; però esse mirano principalmente a rafforzare la idea ormai accettata da tutti della sospensione delle particelle dei colloidi, e non è il caso di discuterle dettagliamente perchè la letteratura è ancora farraginosa ed incerta sebbene si sia arricchita di molti e geniali lavori.

Nella presente nota cercherò di fissare come e per quali ragioni si stabilisce la carica elettrica sulle particelle sospese; e questo io credo sia maturo dire adesso, che un gran numero di fatti sperimentali si sono raccolti intorno all'intricato argomento: in modo analogo si è proceduto per le soluzioni ordinarie e varie ipotesi sono state formulate, fra le quali la più accreditata è oggi quella di un illustre chimico italiano.

Per poter imaginare come si stabilisca la carica elettrica nella particella colloidale bisogna tener presente tutte, e niuna esclusa le proprietà della materia colloidale.

I colloidi sono sostanze non capaci di cristallizzare, hanno l'aspetto della colla, delle sostanze cioè spugnose; sono tutte capaci di ritenere una grande quantità di acqua, proprietà non riscontrabile in tutti gli altri corpi, e secondo i classici esperimenti di Von Bemmelen, l'acqua, nella maggior parte, non in modo speciale ritenuta nelle gelatine di acido silicico. Il caolino sospeso in acqua si comporta con la corrente elettrica come le soluzioni colloidali; i diaframmi porosi poi presentano il fenomeno dell'endosmosi elettrica. Come si sa il comportamento elettrico del caolino, dei colloidi e dei diaframmi porosi (sistema di capillari) deve ascriversi

al medesimo ordine di fenomeni. Il fenomeno dell'endosmosi elettrica trova la sua spiegazione nell'ammettere che alla superficie di contatto fra il tubo capillare o di un sistema di capillari (diaframma) e l'acqua si stabilisca, per il contatto di due mezzi eterogenei, una carica elettrica, un doppio strato, la cui esistenza ci vien resa comprensibile per gli esperimenti sopra l'elettricità rispettivamente di contatto e di attrito.

Nelle particelle colloidali questa carica non potrà concepirsi in altro modo che proveniente dal contatto dei due mezzi eterogenei acqua e colloide (particella solida).

E il dire semplicemente che la carica elettrica si stabilisca per il contatto, per l'attrito di due mezzi eterogenei ed arrestarsi, significa dir poco e non si può rispondere esaurientemente a tutti i quesiti che si possono proporre per le note proprietà della materia colloidale.

Perchè le sostanze cristalline finamente polverizzate non hanno la proprietà di assumere lo stato colloidale?

Perchè i colloidi hanno tutti l'aspetto della colla, delle sostanze cioè spugnose, porose? E sopratutto perchè hanno la proprietà di ritenere molta acqua non chimicamente combinata?

E' forse l'analogia fra il comportamento elettrico dei colloidi e dei sistemi di capillari puramente casuale? O questa analogia, ed è il punto culminante della presente nota, deve riscontrarsi necessariamente nella struttura capillare del colloide? Non abbiamo ancora noi il dovere di spiegare come e per quali cause e condizioni si formano le diverse soluzioni colloidali?

Perchè alcuni elettroliti, pur dovendo essere i più energici coagulanti, favoriscono invece la formazione dello stato colloidale? L'H ione dovrebbe essere, per l'acido silicico, il più energico coagulante fra gli ioni monovalenti, invece la soluzione di questo colloide si forma in presenza di HCl. E anche dippiù in presenza di questo acido la precipitazione non avviene per introduzione di altri elettroliti (1). In modo analogo si comportano gli altri colloidi che, come l'acido silicico, assumono lo stato colloidale per l'intervento di un elettrolita.

E qui è bene domandarsi quando il colloide è unito all'elet-

(1) N. Pappadà, Gazz. chim. ital. 1903.

trolita che favorisce la soluzione, è esso colloide allo stato di vera soluzione colloidale oppure questa si forma a seguito della dialisi? E infatti se l'acido silicico in presenza di HCl fosse allo stato colloidale perchè non dovrebbe precipitare con l'aggiunta di altri elettroliti? In presenza di HCl lo stato colloidale non esiste perchè gli elettroliti nella diffusione incontrando la particella colloidale qualora essa fosse formata dovrebbero precipitarla, come avviene in soluzione perfettamente dializzata.

Quando noi decomponiamo, col metodo di Graham il silicato di sodio, non si formerà la materia colloidale, ma un composto silico-clorurato di composizione variabile che resta in vera soluzione nell'acqua. Non ci deve maravigliare che l'acido silicico formi con l'acido cloridrico un composto di composizione variabile perchè l'acido silicico ha tale proprietà molto spiccata con altri corpi. Questo composto silico-clorurato solubile in acqua è stabile in soluzione acida; e se, con la dialisi, noi asportiamo l'HCl; l'acqua idrolizzerà il suddetto composto in HCl che si diffonderà attraverso la pergamena e nel colloide (acido silicico) che prenderà « solo allora » lo stato colloidale.

Se noi imaginiamo l'acido silicico solido, formatisi, a struttura capillare, cioè composto di una serie di vasi capillari, noi ci possiamo spiegare perchè questa materia assuma lo stato colloidale.

Appena nell'idrolisi si forma l'acido silicico l'acqua si precipiterà nei capillari e per contatto si stabilirà la doppia carica, come del resto avviene pel diaframma poroso nell'endosmosi elettrica. Se noi poi in una soluzione colloidale di acido silicico provochiamo la neutralizzazione della carica elettrica della particella colloidale, questa precipiterà e porterà con se molta l'acqua non chimicamente combinata (come hanno osservato Van Bemmelen e Bruni); perchè l'acqua vien trattenuta dalla struttura capillare del colloide. L'altra acqua delle gelatine dell'acido silicico, quella che Von Bemmelen chiama micellare e che varia fra 1.5 a 3 di H_2O per $Si\ O_2$) acqua anche osservata dal Prof. Bruni [1] nel congelamento delle gelatine, sarà quella che idrolizza il composto primitivo silico-clorurato di composizione variabile.

(1) Società Chimica, 8 gennaio 1906.

In altri termini si può rapprosentare schematicamente il processo della formazione della soluzione colloidale dell'acido silicico:

col metodo del Graham

Soluzione di silicicato di sodio + soluzione di acido cloridrico = soluzione di cloruro di sodio + soluzione di composto clorurato di ossido di silicio.

Nella dialisi — Idrolisi del composto clorurato di SiO_2 e perciò formazione di:

Acido sicilico: ($SiO_2 . nH_2O$) (solido e a struttura capillare) e acido cloridrico che diffonderà attraverso la pergamena.

Appena formato l'acido silicico solido a struttura capillare si stabilisce la doppia carica per l'introduzione dell'acqua nei capillari e quindi solo allora formazione dello stato colloidale.

Non ci deve meravigliare che l'acido silicico colloidale col metodo di Graham si formi per idrolisi del composto clorurato del SiO_2, perchè si può ottenere la medesima soluzione colloidale per altra via e segnatamente per idrolisi dell'etere etil-silicico.

Come l'acido silicico si comporteranno tutti gli altri colloidi che, come esso, assumono lo stato colloidale per l'*intervento* di elettroliti. Che lo stato colloidale nell'idrato ferrico si determini per un fenomeno di idrolisi, lo si scorge chiaramente, perchè l'idrato non è solubile in soluzione diluita di cloruro ferrico, bensì in soluzione concentrata; ed una volta formata la soluzione, se si diluisce fortemente con acqua l'idrato precipita, mentre resta in soluzione il cloruro.

E succede di frequente che anche nel dializzatore avvengano simili fenomeni, e chi si è occupato di colloide, sa come sia difficile preparare una soluzione colloidale; ed il più delle volte si trova, si dice comunemente, coagulato l'acido silicico, l'idrato ferrico nel dializzatore, invece, interpretando il fenomeno, si dovrebbe dire fortemente idrolizzato il composto fra il colloide e l'elettrolita. E questo ci viene confermato anche dal fatto che l'idrato ferrico colloidale si può ottenere per idrolisi dell'acetato ferrico (metodo di Péan de Saint-Gilles).

Una struttura analoga capillare, spugnosa possiamo ammettere nei metalli colloidali, struttura che assumono per la polverizzazione catodica nell'arco di luce sott'acqua. E questa struttura è

maggiormente manifesta nell'oro colloidale, per il quale si possono ottenere delle caratteristiche gelatine.

Vi sono altri tipi di colloidi che, come la gelatina, si sospendono in acqua, come suol dirsi, per rigonfiamento. La formazione della soluzione colloidale di questi tipi di colloidi è determinata per l'intervento dell'energia termica.

Si può spiegare facilmente la formazione della soluzione colloidale della gelatina per mezzo del calore, ammettendo che questa sostanza sia composta da sistemi di capillari. Il calore determinerà la dilatazione della gelatina e quindi dei vasi capillari; in questi penetrerà perciò dell'acqua che a contatto con le pareti dei vasi capillari stabilirà il doppio strato elettrico.

Una volta formata la soluzione, se noi raffreddiamo, i vasi capillari si ritrarranno e la doppia carica, esistente fra la parete del capillare e l'acqua circostante, si neutralizzerà per conduzione, determinando così la gelatinizzazione. È naturale che questa gelatina è riversibile, perchè, essendo il calore la causa che produce lo stato colloidale, intervenendo di nuovo questa energia, lo stato colloidale ritornerà, perchè si riprodurrà il fenomeno primitivo.

Per l'acido silicico non è più possibile il ritorno della gelatina allo stato colloidale, perchè questo stato, come ho detto, si ottiene per l'idrolisi dei suoi composti, e solo a causa della penetrazione dell'acqua nei vasi capillari, della materia solida (acido silicico) separantesi all'atto dell'idrolisi.

Cremona, 21 maggio 1908.

Sulla preparazione dell'amidodiciandiamidina.

Nota di TEMISTOCLE JONA.

(Giunta l'11 giugno 1908).

In una recente Nota sulla Gazzetta chimica italiana (¹) ho descritto un nuovo metodo di preparazione della diciandiamidina partendo dalla calciocianamide. Questo metodo è assai conveniente

(¹) Azione dell'ac. solforico sulla calciocianamide, Gazz. chim. ital., XXXVII, Parte II.

poichè permette di ottenere facilmente ed economicamente notevoli quantità di diciandiamidina.

Ciò mi indusse a tentare la ricerca di alcuni derivati di questa che fossero suscettibili di applicazione, e in questa Nota riferisco intanto quello che ho finora ottenuto per ciò che riguarda il bicloridrato di amidodiciandiamidina. Questo composto era già conosciuto poichè era stato ottenuto da Thiele e Uhlfelder partendo dalla diciandiamidina e passando per la nitrodiciandiamidina (¹)

$$C\begin{cases}NH_2\\ =NH\\ NH.CO.NH_2\end{cases} \longrightarrow C\begin{cases}NH_2\\ =NH\\ NH.CO.NH.NO_2\end{cases} \longrightarrow$$

Diciandiamidina — Nitrodiciandiamidina

$$C\begin{cases}NH_2\\ =NH.HCl\\ NH.CO.NH.NH_2.HCl\end{cases}$$

Bicloridrato amidodiciandiamidina

Ma il rendimento ottenuto dai suddetti autori poco permette applicazioni commerciali, giacchè se quello della nitrazione della diciandiamidina sale al 95 % della teoria, quello del bicloridrato d'amidodiciandiamidina è invece assai basso. Infatti per separare quest'ultimo prodotto dal liquido in cui si è fatta la riduzione occorre condensarlo con benzaldeide; si ottiene il composto

$$C\begin{cases}NH_2\\ =NH\\ NH.CO.NH.N=(CH.C_6H_5)\end{cases}$$

che precipita e si separa e che per azione poi di HCl conc. a caldo, esso si scinde dando la benzaldeide e il bicloridrato d'amidodiciandiamidina. Appunto di questo composto di condensazione, Thiele e Uhlfelder ottennero il solo rendimento del 40-46 % della teoria (²).

Volendo partire dall'amidodiciandiamidina per preparare nuovi composti era quindi anzitutto necessario trovare qualche metodo di preparazione che desse un rendimento più elevato.

A ciò sono riuscito seguendo due procedimenti differenti:

(¹) Liebig's Annalen, *303*, 107.
(²) Liebig's Annalen, *303*, 109.

I. *Metodo* — Sciolgonsi gr. 6 di nitrodiciandiamidina in cm^3 260 di acido cloridrico d. 1,19 riscaldando a b. m. ad una temperatura non superiore ai 45°.

Si fa sgocciolare il liquido cloridrico che così si ottiene su zinco in polvere e acqua, avendo cura che durante la riduzione la temperatura non oltrepassi i 45° e che lo sviluppo dell'idrogeno sia moderato. Si agita continuamente la massa, e, cessato lo svolgimento di idrogeno, si filtra. Il filtrato freddo e leggermente acido viene agitato con benzaldeide.

Precipita il composto $NH_2 . C : NH . NH . CO . NH . N : (CH . C_6H_5)$ dal quale si libera il bicloridrato d'amidodiciandiamidina per azione di HCl conc. e caldo, secondo il metodo dato da Thiele e Uhlfelder [1].

Il rendimento, pel prodotto di condensazione colla benzaldeide, è del 70 °/₀ della teoria.

II. *Metodo* — Il metodo ora descritto, se da un lato presenta il vantaggio su quello Thiele-Uhlfelder di dare circa il 24 °/₀ di più di prodotto, presenta d'altro lato l'inconveniente di richiedere una quantità piuttosto forte di acido cloridrico. Questo inoltre, alla densità 1,19 e alla temperatura di 45° svolge abbondanti fumi acidi che rendono alquanto incomoda la preparazione.

Ma se invece di sciogliere (come nel primo metodo) la nitrodiciandiamidina in acido cloridrico concentrato, la si scioglie in alcali caustici diluiti a freddo, si ovvia del tutto a questi inconvenienti. Ecco come si opera:

Si fa una soluzione satura a freddo di nitrodiciandiamidina in soluto acquoso diluito di idrato di sodio. La si fa cadere a goccia a goccia su polvere di zinco, sulla quale sgoccia pure dell'acido cloridrico di media concentrazione. Occorre che la reazione della miscela sia solo leggerissimamente acida e che la temperatura non sorpassi i 45°.

Mano mano la soluzione alcalina viene a contatto dell'acido, precipita, e in quello stato di grande suddivisione la riduzione avviene rapidamente e completamente. La massa va continuamente agitata. Terminato lo svolgimento dell'idrogeno si filtra e si procede come pel 1° metodo. Il rendimento (pel composto colla benzaldeide) sale all'80 °/₀; le quantità di NaOH e di HCl usate sono

(1) Vedi loco citato.

piccolissime. La riduzione avviene con ambo i metodi, come ho detto, a circa 45°; si risparmia così anche la miscela frigorifera usata da Thiele e Uhlfelder per mantenere la temperatura a 0° durante la riduzione. Questa notevole differenza nel metodo di preparazione e nella temperatura a cui si opera, non pregiudica per l'identità dei prodotti ottenuti coi due metodi da me destritti e con quello di Thiele e Uhlfelder. Infatti quelli da me ottenuti presentano gli stessi caratteri fisici e chimici; caratteri che sono pure comuni al composto ottenuto e descritto da Thiele e Uhlfelder; inoltre le determinazioni di azoto diedero i seguenti risultati:

Gr. 0,1325 del prodotto ottenuto col I metodo, cristallizzato dall'alcool etilico, svolsero di azoto cm³ 40,3 a t° = 7,5 e H = 762.

Gr. 0,0993 del prodotto ottenuto col II metodo, cristallizzato dall'alcool etilico, svolsero di azoto cm³ 30,4 a t° = 10 e H = 762.

Calcolato per $NH_2.C:(NH.HCl).NH.CO.NH.NH_2.HCl$	Trovato
N 36,84	36,90 (Prodotto I metodo)
	36,93 (Prodotto II metodo)

Feci pure tentativi di riduzione della nitrodiciandiamidina con idrato di sodio e polvere di zinco (senza l'intervento di acido cloridrico), ma non ottenni buoni risultati.

Sottoposi anche la nitrodiciandiamidina all'azione dell'idrogeno svolto da stagno e HCl, mantenendo la temperatura costantemente al di sotto di 45°, ed eliminando poscia lo stagno con corrente di acido solfidrico. Ma il filtrato concentrato a b. m. non dà la reazione dei soluti di bicloridrato di amidodiciandiamidina poichè trattato con poche goccie di solfato di rame e di potassa caustica precipita in bruno violaceo. La riduzione elettrolitica avrebbe presentato il vantaggio di dare il prodotto esente da ingombranti sali metallici. Feci quindi numerosi tentativi variando successivamente la concentrazione dell'HCl, la temperatura, il voltaggio e l'amperaggio; ma per deboli correnti e per deboli concentrazioni dell'HCl non ottenni alcuna riduzione, e per forti correnti e concentrazioni notevoli dell'HCl ebbi altri prodotti, ma non il sale dell'amidodiciandiamidina. Ottenni poi parecchi composti metallici dal bicloridrato di questa base; essi possono in certi casi servire per identificarla. Mentre la diciandiamidina in presenza di $CuSO_4$ e di

KOH dà (secondo una reazione trovata da Haag ([1])) un composto ramico caratteristico di color rosso, l'amidodiciandiamidina dà nelle stesse condizioni un composto di color verde cupo insolubile in acqua, solubile in acido cloridrico diluitissimo, dal quale è riprecipitato dall'idrato di potassio.

Coi sali di nickel e per aggiunta di poco KOH, le soluzioni acquose del bicloridrato d'amidodiciandiamidina precipitano in giallo. Questa reazione però non può servire per la ricerca del nickel analogamente a quanto avviene per la diciandiamidina (reattivo di Grossmann) ([2]) specialmente per la sua poca sensibilità.

Se si sbatte il bicloridrato suddetto con aldeide benzoica a freddo, avviene (come fu accennato) una condensazione molecolare con eliminazione di una molecola d'acqua ([3]). Nelle identiche condizioni, ho osservato che con p-aminobenzaldeide i due composti non reagiscono. Occorre riscaldare. Operando all'ebollizione in soluto leggermente acido per acido cloridrico e per la durata di circa un'ora, si ottiene una sostanza rossa solubile in acqua bollente, in alcool etilico e metilico e che cristallizza dall'alcool etilico acquoso in forma di cristallini microscopici filamentosi e lunghi. Questi sono così intrecciati fra di loro da formare come un ammasso gelatinoso che si separa dalle acque madri con grandissima difficoltà anche se si filtra facendo il vuoto per forte aspirazione. Quando è umido il suo color rosso tende nettamente al giallo, quando è secco è rosso cupo quasi nero. Scaldato, si compor a diversamente dal cloridrato di p-aminobenzaldeide. A 105-110° si altera, senza cambiare d'aspetto, solo a temperatura superiore ai 300° rammollisce senza però presentare vera fusione.

Mi riservo di dare prossimamente la formola di questo composto e di riferire sui nuovi derivati dell'amidodiciandiamidina che ho ottenuti.

([1]) Liebig's Annalen, 122, 25 ff.
([2]) Grossmann e Schück, Berichte der deutsch. chem. Ges., *39*, 3356.
([3]) Thiele e Uhlfelder, loco citato.

Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università di Pavia, 1° giugno 1908.

Sopra alcuni sali complessi dell'iridio. — Iridoossalati.

Nota di CESARE GIALDINI.

(Giunta il 28 giugno 1908).

Lo studio dei sali complessi dei metalli del gruppo del platino contenenti il residuo dell'acido ossalico, pure essendo molto importante ed avendo anche un interesse speciale dal punto di vista teoretico, non è esteso che ad una piccola parte di essi.

Il Doebereiner pel primo nel 1833 otteneva un derivato ossalico del platino (¹) facendo agire una soluzione di acido ossalico sopra un platinato di sodio mal definito e mal cristallizzato. Dalla soluzione otteneva per raffreddamento dei piccoli cristalli rossi che, senza avere analizzati, qualificò per un ossalato platinoso PtC^2O^4.

Il Souchay ed il Lessen nel 1858 (²) ripeterono accuratamente le esperienze del Doebereiner e dopo ripetute analisi assegnarono al prodotto sopra indicato la formula:

$$C^2O^4Pt + C^2O^4Na^2 . 4H^2O .$$

Prima di questi autori però, ossia nel 1842, il Kane (³) descriveva un ossalato doppio di palladio e di ammonio avente la formula:

$$C^2O^4Pd . C^2O^4(NH^4)^2 . 2H^2O .$$

In seguito il Fischer (⁴) nel 1847, aggiungendo ad una soluzione satura di cloruro palladoso una soluzione di ossalato potassico, ottenne una polvere giallo-chiara insolubile nell'acqua, che non fu da lui analizzata e che il Berzelius (⁵) considerò come un ossalato palladoso.

Nel 1888 il Söderbaum (⁶) fece uno studio minuto e preciso dei derivati ossalici del platino, ripetendo e controllando le analisi dei precedenti autori. Studiò quindi l'azione del nitrito potassico sul platoossalato di potassio, traendone fatti e conclusioni di grande

(¹) Pogg. Ann., t. XXVIII, pag. 180; 1833.
(²) Lieb. Ann. Ch. t. CV, pag. 256; 1858.
(³) Phylos. Trans., t. CXXXII, pag. 297; 1842.
(⁴) Pogg. Ann., t. LXXI, pag. 443, 1847.
(⁵) *Traitè de chimie*, 2ᵉ édition française, t. IV, pag. 314, 1847.
(⁶) *Studier öfver Platooxalylföreninger*, pag. 21, Thèse Upsal. 1888.

interesse. Dopo questi, molti altri si sono occupati dell'argomento con maggiori o minori risultati pratici e teorici, finchè arriviamo ai recenti e bellissimi studi del Vèzes (1). Troppo oltre si andrebbe volendo fare la storia completa di questi lavori.

Il Vèzes ed il Loiseleur poi, hanno studiata l'azione dei platonitriti sui platoossalati del tipo generale PtX^4M^2 (dove M rappresenta un atomo di un metallo monovalente) ottenendo sali misti, interessantissimi:

$$[Pt(CO^2 - CO^2)(NO^2)^2]M^2 .$$

Oltre ai derivati ossalici del platino, hanno estese le loro ricerche a quelli del palladio, ottenendo sali dello stesso tipo di combinazione di quelli del platino, come i palladoossalati $Pd(C^2O^4)^2M^2$ ed i palladoossalonitriti: $[Pd(C^2O^4)(NO^2)^2]M^2$, sali derivanti dalla forma bivalente del metallo.

Per ciò che riguarda la preparazione di essi, vari sono i metodi che furono usati per ottenere i plato- ed i palladoossalati. Vennero fatti agire ora gli ossalati alcalini sui nitriti complessi, ora gli stessi ossalati alcalini o l'acido ossalico sui cloroderivati, ottenendo la sostituzione del cloro di questi, col residuo ossalico e dimostrando così la relazione che passa fra i cloroplatiniti e i platoossalati. Questi sono da considerare come appartenenti al tipo dei platosali PtX^4M^2, ai quali appartengono appunto i cloroplatiniti.

In un recente lavoro lo stesso Vèzes ed il Wintrebert (2) hanno studiata l'azione dell'acido ossalico sopra una soluzione potassica di perossido d'osmio. Questi autori ottengono un sale che chiamano osmilossalato di potassio e gli attribuiscono la formula:

$$OsO^2(C^2O^4)^2K^2 . 2H^2O .$$

La reazione che avviene fra il perossido d'osmio, l'idrato potassico e l'eccesso dell'acido ossalico è la seguente:

$$OsO^4 + 2KOH + 3C^2O^4H^2 = OsO^2(C^2O^4)^2K^2 + 2CO^2 + 4H^2O ;$$

viene dunque a formarsi l'anione complesso bivalente $[OsO^2(C^2O^4)^2]''$ nel quale l'osmio è esavalente e conserva il gruppo caratteristico OsO^2 dei sali complessi d'osmile, che corrispondono al tipo $OsO^2X^4M^2$.

(1) C. R., t. CXXV, pag. 252.
(2) C. R., 23 juillet 1900, 1er avril 1901.

Dell'iridio non è stato fatto fino ad oggi nessun lavoro riguardante i derivati dell'acido ossalico. Era dunque molto interessante occuparsi di tale argomento per constatare se anche questo metallo del gruppo del platino, che collega l'osmio al platino, potesse a sua volta dar luogo a derivati ossalici e per vedere a qual tipo di combinazione questi appartenessero.

L'azione dell'acido ossalico fu soventi volte provata per il suo potere riducente sui sali metallici, giacchè con tal mezzo si ottiene facilmente il passaggio dalle forme massime di ossidazione alle medie, ed in alcuni casi al metallo libero, mai però, nel caso dell'iridio, fu tentato di farlo entrare in combinazione.

L'iridio, come è noto, a differenza del platino e del palladio, ha tre principali stati d'ossidazione corrispondenti ai tre ossidi $IrO-Ir^2O^3-IrO^2$. Il primo stato, o forma bivalente, è quello meno stabile e perciò meno studiato.

Skoblikoff, Palmer, Seubert ed altri hanno descritto alcuni sali dell'iridio dove ammettono l'esistenza di un cloruro $IrCl^2$, che però non è stato ancora isolato. Esistono pure alcuni altri sali doppi dell'iridio bivalente, quali i solfiti, che risultano dalla combinazione di un solfito iridoso con un solfito alcalino $IrSO^3 . 3(Na^2SO^3) . 10H^2O$, e qualche altro ancora di minore importanza.

Invece le forme di combinazione corrispondenti ai due cloruri $IrCl^3$ e $IrCl^4$ sono le meglio e più largamente studiate. Nei sali complessi dell'iridio la forma che si rinviene più sovente, la forma più stabile perciò, è la trivalente, alla quale forma appartiene il tipo generale di combinazione IrX^6M^3 contenente l'anione complesso trivalente $[IrX^6]'''$. A questo tipo appartengono il clorosesquiiridito di potassio $IrCl^6K^3$, il solfito $Ir(SO^3)^3K^3 . 3H^2O$, il nitrito $Ir(NO^2)^6K^3$ e le forme miste $[Ir(SO^3)^2Cl^2]K^3 - [Ir(NO^2)^2Cl^4]K^3$, insieme a molte altre.

Gli iridoossalati, che formano lo studio del presente lavoro, appartengono essi pure allo stesso tipo di combinazione, come risulta, sia dalle molteplici analisi eseguite, sia dal loro modo di formazione e di decomposizione, sia infine dalle reazioni di doppio scambio fra l'anione complesso e la base, tal quale avvengono negli altri sali complessi di questo tipo. Spetta perciò ad essi la formula generale $Ir(C^2O^4)^3M^3$, dove M rappresenta un atomo di un metallo monovalente.

Dirò adesso del modo di preparazione dell'acido iridoossalico e dei metodi adoperati nelle analisi dei diversi suoi sali, premettendo che l'iridio metallico adoprato fu acquistato dalla Ditta C. W. Heraeus di Hanau che di preferenza purifica i metalli del gruppo del platino e li pone in commercio ad un alto grado di purezza, che per l'iridio raggiunge il 99,8 per cento.

PARTE SPERIMENTALE.

Dei metalli del gruppo del platino erano stati ottenuti, come abbiamo veduto, per opera del Vèzes e di altri autori, i derivati ossalici del platino, del palladio e dell'osmio; era dunque da ritenersi come non improbabile che con adeguate ricerche si potessero ottenere anche i derivati ossalici dell'iridio o iridoossalati, e ciò tanto più pel fatto, che molti altri metalli nella loro forma trivalente, come per es. il cromo, il vanadio, ecc., dànno ossalati complessi molto stabili, tanto che la condensazione fra gl'ioni $[C^2O^4]''$ con gl'ioni metallici trivalenti è ritenuta per questi ultimi caratteristica.

Oltremodo difficile fu però, in pratica, la sostituzione del residuo $(C^2O^4)''$ al cloro del cloroiridiato ed a quello del clorosesquiiridito, giacchè se l'acido ossalico per la demolizione della sua molecola si presta bene come riducente, non è d'altra parte capace d'entrare come sostituente nella molecola del sesquicloroiridito al posto del cloro, perchè questo tende a fare la reazione inversa. Infatti fu cimentata prima di tutto una soluzione acquosa di $IrCl^6K^2$ con ossalato neutro potassico. Scaldata alla ebullizione per lungo tempo, filtrata ed evaporata, lasciava cristallizzare il cloroiridito potassico $IrCl^6K^3$ formatosi per la riduzione operata dall'acido ossalico (¹), ma senza traccia di iridoossalato. Risultati negativi identici si ebbero con l'ossalato acido di potassio ed infine anche coll'acido ossalico puro. Tentai anche la prova della sostituzione dei gruppi NO^2 nei cloronitriti complessi $[Ir(NO^2)^2Cl^4]M^3$ analogamente a quanto avevano già fatto il Vèzes e gli altri per i platoossalati, ma i tentativi fatti condussero a risultati complessi e non ancora perfettamente chiariti. Occorreva, a mio credere,

(¹) Molto recentemente (Compt. Rend. *146*, 1267 (1908)) questo passaggio dai cloroiridiati ai cloroiriditi, mercè l'azione riducente dell'acido ossalico, è stata oggetto di accurate ricerche da parte di M. Delépine.

ricorrere a qualche sale complesso non contenente cloro, o meglio ancora partire direttamente da un ossido di iridio. Pensai allora di far reagire a caldo con l'acido ossalico in soluzione acquosa il biossido idrato di iridio $IrO^2 . 2H^2O$.

Sulla preparazione di tale ossido è utile fare alcune osservazioni.

Quando si fa agire sopra la soluzione di cloruro iridico o di un cloroiridiato alcalino un eccesso di soda o potassa caustica, la reazione che avviene non è così semplice come sembra indicarla la equazione:

$$IrCl^4 + 4KOH + Aq. = IrO^2 . Aq . + 4KCl + 2H^2O .$$

In realtà è assai complicata e si compie in più fasi successive. In primo luogo, se la soluzione è molto diluita, può avvenire che la precipitazione non si compia immediatamente, anche se detta soluzione è o no in contatto con l'ossigeno dell'aria.

In secondo luogo, se la soluzione è concentrata, avviene una immediata precipitazione, ma di una sola parte del biossido d'iridio che doveva formarsi, l'altra parte resta invece disciolta con colorazione azzurra intensa nell'eccesso di potassa e, fatto caratteristico, dalla soluzione si svolge un debole odore di acido ipocloroso; poi la precipitazione continua, ma lentissima. Si può in parte accelerarla con l'aggiunta di acqua ossigenata.

Vi è dunque nella reazione una divisione; una porzione dell'ossido di iridio precipita subito, un'altra ossida il cloruro alcalino ad ipoclorito e precipita poi, in seguito ad una ulteriore e lenta ossidazione prodotta dall'ossigeno atmosferico o da altri ossidanti.

Le seguenti reazioni ci rendono conto chiaramente di quanto avviene nelle diverse fasi del fenomeno:

Reazione principale $IrCl^4 + 4KOH = Ir\,O^2 + 4KCl + 2H^2O$

Reazioni secondarie
$$\begin{cases} 2IrCl^4 + 7KOH = Ir^2O^3 + 7KCl + 3H^2O + HClO \\ HClO + KOH = KCl + H^2O + O \\ Ir^2O^3Aq. + O = 2IrO^2.Aq. \end{cases}$$

Come si vede dunque facilmente, perchè non avvenga la decomposizione dell'idrato $Ir(OH)^4$, deve limitarsi più che sia possibile la reazione:

$$Ir(OH)^4 + Cl' \rightleftarrows Ir(OH)^3 + HClO .$$

Allora, dal momento che l'acido ipocloroso sembra avere una funzione così importante nella formazione dell'ossido d'iridio, pensai, che aggiungendo altro acido ipocloroso, aumentando cioè la sua concentrazione, fosse possibile di spostare l'equilibrio della suddetta reazione nel senso da destra verso sinistra, di facilitare cioè la precipitazione dell'ossido di iridio tetravalente. Scaldai perciò il liquido a bagno-maria ed aggiunsi una soluzione assai diluita di acido ipocloroso recentemente preparata. L'effetto fu immediato e sorprendente, giacchè appena cessata la primitiva violenta effervescenza, si separarono dal liquido, grossi fiocchi di ossido bruno e in meno di una mezz'ora tutto l'iridio era precipitato allo stato di ossido idrato ed il liquido soprastante era rimasto perfettamente incoloro e trasparente.

Ora, mentre cogli altri metodi di preparazione dell'ossido occorrono diversi giorni e non si giunge che difficilmente ad una separazione completa dell'iridio allo stato di ossido idrato, col metodo da me indicato si giunge rapidamente alla totale precipitazione. Questo potrebbe anche essere un buon metodo di dosamento quantitativo dell'iridio, in quei casi, nei quali l'iridio non si potesse dosare allo stato metallico colla calcinazione o colla riduzione.

Ottenuto in tal guisa l'ossido, fu lavato per decantazione con acqua calda, onde asportare l'eccesso dei sali alcalini disciolti. Si ripetè tale operazione finchè il liquido non divenne leggerissimamente colorato in azzurro. È da notarsi che in questi ripetuti lavaggi una piccola porzione dell'ossido va perduta, giacchè, quando è quasi completamente lavato esso passa un poco attraverso al filtro allo stato di soluzione colloidale. Terminato il lavaggio con acqua si procede ad un ripetuto lavaggio con una soluzione diluita di acido ossalico allo scopo di togliere le ultime tracce di alcali, che come nel caso di altri ossidi metallici, riesce difficilissimo di asportare. Tale lavaggio con acido ossalico si può ripetere molte volte giacchè oltre ad essere l'ossido d'iridio insolubile a freddo nell'acido ossalico, questo impedisce la formazione della soluzione colloidale. Si termina il lavaggio con nuova acqua distillata bollente, e si lascia bene sgocciolare. Allora con una spatola si introduce l'ossido in un palloncino, vi si aggiunge una quantità di acido ossalico assai maggiore di quella che deve entrare in com-

binazione, si adatta al collo del palloncino un refrigerante e si pone il tutto a bollire a fiamma diretta.

Appena comincia il riscaldamento si nota un abbondante sviluppo di anidride carbonica dovuto alla riduzione del biossido d'iridio che passa alla forma trivalente per azione dell'acido ossalico il quale funziona da riduttore ed agisce sul biossido d'iridio come tutti gli altri riduttori quali l'alcool, l'idrazina, l'idrossilammina, l'acido nitroso, l'acido solfidrico, ecc.

La riduzione che si opera nel liquido può essere quindi rappresentata dalla seguente equazione:

$$2IrO^2 + C^2O^4H^2 = Ir^2O^3 + H^2O + 2CO^2 .$$

Il rimanente acido ossalico entra poi in combinazione col sesquiossido di iridio per formare l'acido complesso $Ir(C^2O^4)^3H^3$, che chiameremo acido sesquiiridoossalico, dello stesso tipo dell'acido sesquicloroiridico $IrCl^6H^3$, nel quale al posto dei sei atomi di cloro sono entrati tre radicali bivalenti dell'acido ossalico, pur rimanendo eguale a 6 il numero di coordinazione dell'iridio nell'anione complesso trivalente $[Ir(C^2O^4)^3]'''$ che si è in tal modo formato.

La seconda fase della reazione si può esprimere così:

$$Ir^2O^3 + 6C^2O^4H^2 = 2Ir(C^2O^4)^3H^3 + 3H^2O .$$

Sommando poi le due equazioni avremo che per due molecole di biossido d'iridio occorrono sette molecole di acido ossalico, come si vede chiaramente dalla equazione:

$$2IrO^2 + 7C^2O^4H^2 = 2Ir(C^2O^4)^3H^3 + 4H^2O + 2CO^2 .$$

Cessato lo sviluppo di acido carbonico si continua a far bollire il liquido; da ripetute esperienze ho potuto constatare che occorrono da 30 a 35 ore di ebullizione perchè l'operazione sia completa. Tale ebullizione può esser fatta non consecutivamente, ma in periodi di tempo separati.

Man mano che la reazione procede, si osserva un graduale e lento cambiamento nel colore del liquido; l'ossido si scioglie a poco a poco e la soluzione acquista un colorito che dall'azzurro chiaro passa lentamente al verde, poi al giallo, finchè dopo circa una trentina di ore il liquido ha assunto una magnifica colorazione giallo d'oro.

In sospensione resta una piccolissima quantità di ossido nero

insolubile e un po' d'iridio metallico polverulento che si separano facilmente per filtrazione dopo raffreddamento del liquido.

Acido iridoossalico $Ir(C^2O^4)^3 . H^3 . Aq$.

Il filtrato contiene allora l'acido sesquiiridoossalico $Ir(C^2O^4)^3H^3$, assieme ad acido ossalico libero, se questo fu messo in grande eccesso. Per isolare tale acido ricorsi alla cristallizzazione frazionata, giacchè essendo l'acido iridoossalico molto solubile, resta tutto nelle acque madri, mentre l'acido ossalico che cristallizza prima si elimina facilmente. Ottenni così una soluzione concentrata e quasi pura di acido iridoossalico ma non del tutto priva di acido ossalico; tale soluzione abbandonata a sè per alcuni giorni fornisce una sostanza cristallina gialla. Per avere l'acido puro ricorsi alla decomposizione del sale di argento $Ir(C^2O^4)^3Ag^3 . 3H^2O$ colla quantità calcolata di acido cloridrico, ma non ottenni buoni risultati; ottimi invece li ho ottenuti trattando colla quantità calcolata di acido solforico $^N/_{10}$, una soluzione acquosa del sale di bario $[Ir(C^2O^4)^3]^2Ba^3 . 5H^2O$ ed operando a freddo.

L'acido iridoossalico si presenta sotto forma di una sostanza gialla cristallina. Lasciato all'aria libera, anche a temperatura ordinaria, sfiorisce e si riduce in polvere giallo-chiara. È solubilissimo in acqua, poco in alcool, insolubile in etere. Lo studio accurato ed esteso di questo acido formerà l'oggetto di una Nota alla quale sto attualmente lavorando.

Sale di potassio $Ir(C^2O^4)^3K^3 . 4H^2O$.

Per avere il sale di potassio fu neutrallizzata la soluzione primitiva con carbonato potassico e concentrata a bagno-maria a debole calore. Per raffreddamento si separa tutto l'acido ossalico come ossalato potassico. Si filtra allora ed al filtrato si aggiunge una nuova quantità di carbonato potassico fino a leggera reazione alcalina, si concentra di nuovo e raffreddando il liquido si ottengono dei bei cristalli gialli che si purificano mediante nuova cristallizzazione. Tali cristalli appartengono al sistema triclino, sono di colore giallo-arancio carico, colore che nei grossi campioni raggiunge quello del bicromato potassico. Quando la cristallizzazione avviene lentamente si possono ottenere dei cristalli che misurano fino due centimetri di lunghezza per uno di larghezza.

Macinati in mortaio d'agata si riducono in una polvere giallo canaria chiara che perde lentamente acqua.

Contengono quattro molecole di acqua di cristallizzazione, delle quali due si eliminano a 100°, le altre solo a 120°. Il sale anidro si presenta di colore giallo chiarissimo. Scaldato su lamina di platino, passa dal giallo chiaro al giallo carico, senza fondere, ma ad un certo punto, verso circa 160°, si scompone tutto in una volta con leggera deflagrazione e con perdita di CO^2, mentre lascia un residuo nero costituito da iridio metallico e carbonato potassico.

Il sale è solubilissimo nell'acqua calda, meno nella fredda; insolubile nell'alcool e nell'etere. Anche per prolungata ebullizione, la soluzione del sale, se questo è puro e neutro, non si altera, nè si altera se trattata cogli acidi minerali diluiti; cogli acidi nitrico e cloridrico concentrati, dopo un certo tempo, a caldo, si demolisce la molecola, il liquido si colora in rosso oscuro, e non rimane che cloroiridato potassico. Caratteristica è l'azione degli alcali; questi se diluiti, anche a caldo, non hanno azione rimarchevole, ma concentrati e bollenti colorano la soluzione prima in giallo carico, poi in rosso: continuando a bollire la soluzione si scolora quasi completamente finchè all'improvviso si precipita tutto l'iridio in fiocchi neri allo stato d'ossido, ma quasi subito si ridiscioglie nell'eccesso di potassa o soda e si ottiene una bella colorazione azzurra: diluendo riprecipita l'ossido che poi si ridiscioglie nuovamente, ma questa volta con colorazione violetta intensa. Aggiungerò a questi cenni alcuni dati cristallografici sul sale di potassio dovuti alla squisita gentilezza del ch.mo prof. Zambonini al quale esprimo qui i più vivi ringraziamenti.

Sistema cristallino: Triclino

$$a:b:c = 0{,}7319:1:0{,}9565$$
$$\alpha = 88^\circ,34',37''$$
$$\beta = 94^\circ,30',12''$$
$$\gamma = 56^\circ,\ 1',18''$$
$$(001):(100) = 83^\circ,42';$$
$$(001):(010) = 94^\circ,38'\ 3'';$$
$$(100):(010) = 123^\circ,14',20'';$$

Forme osservate *a* {100}, *b* {010}, *c* {001}, *m* {110}, *r* {112} *n* {011}, *q* $\{0\bar{1}2\}$, che si riuniscono nelle seguenti combinazioni:

1) *m a c*
2) *m a c r*
3) *m a c r n*
4) *m a c r n q*
5) *m a c r n q b*.

Le forme più sviluppate e più frequenti sono {100}, {110}, {001}, {112} e {001}: la $\{0\bar{1}2\}$ non è rara ma per lo più si trova con faccette piccolissime, spesso ridotte ad un punto luminoso; la {010} è, quando esiste, sempre sottilissima.

Oltre alle forme sopra citate se ne osservarono sovente delle altre curve, che non permisero alcuna misura.

L'abito dei cristalli è piuttosto variabile: ve ne sono alcuni molto allungati secondo l'asse verticale ed altri poco allungati in questa direzione ed altri ancora presso a poco ugualmente estesi in lunghezza e larghezza.

Nei cristalli di questo tipo, uno dei quali è rappresentato dalla figura 1, le forme dominanti sono {100} e {110} ora ugualmente

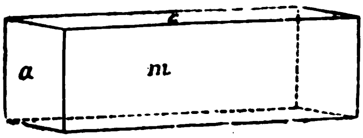


FIG. 1.

estese, più spesso, però, con {110} più grande di {100}: raramente accade il contrario. Tra le forme terminali di solito la più grande è {112}, solo di rado questa è più piccola della base. La {011} è, per lo più abbastanza grande, ma in genere non si osserva che ad una estremità di *c*. I cristalli di questo tipo sono spesso terminati disugualmente alle due estremità.

Un tipo del tutto differente (fig. 2) è offerto soprattutto dai cristalli più piccoli nei quali {110} domina fortemente, dimodochè si riducono a delle tavolette più o meno sottili. Nei cristalli di questo tipo non ho osservato altra combinazione che la 1).

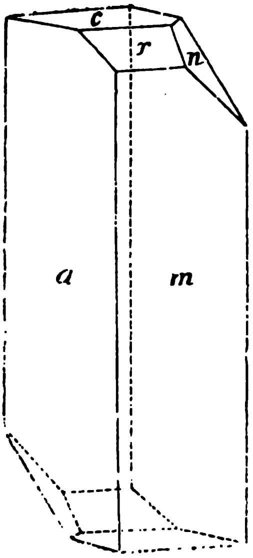


Fig. 2.

Spigoli misurati	Media delle misure	Valori calcolati
(100) : (110)	* 45°,30′	—
(001) : (110)	* 86 ,36	—
(001) : (112)	32 ,24	32°,37′
(112) : (110)	54 ,12	53 ,59
(100) : (112)	62 , 9	62 , 8
(001) : (100)	* 83 ,42	—
(001) : (011)	* 50 ,51	—
(100) : (011)	* 109 ,44	—
(001) : (012)	28 , 7	28 ,26 $^1/_2$

Sfaldatura non osservata. I cristalli sono di colore rosso arancio.

Sulla faccia (100) una direzione di massima estinzione forma un angolo di circa 30° con l'asse *c* verso $(0\bar{1}0)$.

Pleocroismo intenso; su (100) giallo canarino e color rosso bicromato di potassio chiaro.

Come ho già detto il sale di potassio contiene 4 molecole di

acqua di cristallizzazione e la sua formola è: $Ir(C^2O^4)^3K^3 . 4H^2O$ come risulta dall'analisi che fu eseguita nel modo seguente.

Per la determinazione dell'iridio e del potassio, la sostanza, previamente polverizzata era posta in un pesa-filtri tarato e tenuta in stufa ad aria a 120° fino a peso costante. In tal modo determinavo l'acqua di cristallizzazione. Avuto in tal guisa il peso della sostanza anidra, questa veniva sciolta nella minor quantità possibile di acqua calda e, sempre nel pesafiltri, venivano aggiunte 2 o 3 goccie di acido cloridrico per poter poi pesare il potassio allo stato di cloruro. Evaporato ripetutamente il liquido a b. m. si portava il residuo in crogiuolo di porcellana tarato e munito di coperchio di Rose e si calcinava alla temperatura più bassa possibile in corrente d'idrogeno fino a peso costante. Colla liscivazione asportavo il cloruro potassico che pesavo a parte.

Il residuo d'iridio veniva scaldato di nuovo in corrente d'idrogeno, raffreddato in corrente di anidride carbonica e pesato.

È noto che l'iridio metallico deve esser sempre calcinato in corrente d'idrogeno, perchè all'aria aumenta dal 4 al 5 % in peso, d'altra parte deve essere raffreddato in corrente di anidride carbonica, perchè col raffreddamento la spugna d'iridio occlude l'idrogeno.

Per la determinazione quantitativa diretta del residuo ossalico non ho potuto fare la combustione, come d'ordinario si fa pei composti organici, prima pel pericolo d'una esplosione, poi per la difficoltà di dosare nel corso stesso della operazione il carbonio rimasto indietro come carbonato potassico. Eseguii però la combustione con bicromato alcalino. Pesata la sostanza in navicella di porcellana, vi univo 8 a 10 volte il suo peso di bicromato sodico fuso e polverizzato; poi introducevo la navicella in una corta canna da combustione, che era riunita da una parte con un grande tubo ad U ripieno di calce sodata, ed una boccia di lavaggio con soluzione concentrata di soda caustica; dall'altra parte la canna era unita con due tubi ad U contenenti cloruro di calcio per assorbire l'acqua di cristallizzazione, poi con due tubi pure ad U ripieni di calce sodata e destinati a fissare l'anidride carbonica svoltasi nella reazione; un aspiratore mi permetteva di far passare nell'apparecchio una lenta corrente di aria secca e priva di anidride carbonica. Riscaldavo la navicella fino a fusione tranquilla

della sostanza e tutta l'operazione non richiedeva che circa un'ora mezza. I risultati furono oltremodo soddisfacenti. Ecco ora i diversi risultati analitici ottenuti pel sale di potassio:

I. 0,3923 gr. di sostanza trattati con acido cloridrico in eccesso, calcinati all'aria, quindi in corrente d'idrogeno hanno dato un residuo di gr. 0,2486 di Ir + 3KCl, costituto da gr. 0,1172 di iridio e gr. 0,1333 di cloruro potassico, corrispondenti a gr. 0,0699 di potassio.

II. 0,7946 gr. di sostanza scaldati a 130° hanno perduto gr. 0,0923 di acqua, lasciando un residuo di gr. 0,7020, che scaldato, come sopra con acido cloridrico e quindi calcinato in corrente di idrogeno, ha dato gr. 0,5066 di Ir + 3KCl, contenenti gr. 0,2352 di iridio e gr. 0,2743 di cloruro potassico, equivalenti a gr. 0,1440 di potassio.

III. 0,9753 gr. di sostanza scaldati come sopra a 130° hanno perduto gr. 0,1101 di acqua. Il residuo di gr. 0,8652 scaldato con acido cloridrico e calcinato dette gr. 0,2874 di iridio e gr. 0,3368 di cloruro potassico contenenti gr. 0,1767 di potassio.

IV. 0,4576 gr. di sostanza scaldati a 130° han perso gr. 0,0533 di acqua. Il residuo calcinato come sopra ha dato gr. 0,2946 di Ir + 3KCl contenenti gr. 0,1368 di iridio e gr. 0,1537 di cloruro potassico corrispondenti a gr. 0,0806 di potassio.

V. 0,7661 gr. di sostanza trattati come sopra persero gr. 0,0871 di acqua. Il residuo di gr. 0,4908 era costituito da gr. 0,2264 di iridio e gr. 0,2651 di cloruro potassico che contenevano gr. 0,1391 di potassio.

VI. 0,4569 gr. di sostanza calcinati con bicromato sodico fuso hanno perduto gr. 0,1847 di anidride carbonica.

VII. 0,5089 gr. di sostanza calcinati come sopra hanno perduto gr. 0,2052 di anidride carbonica.

Ora riferendo questi risultati a 100 parti di sostanza si ha:

Calcolato		
Ir	193,00	29,85
6C	72,00	11,14
12O.	192,00	29,70
3K	117,45	18,17
$4H^2O$	72,06	11,14
$Ir(C^2O^4)^3K^3 . 4H^2O$	616,51	100,00

			Trovato			
I	II	III	IV	V	VI	VII
29,87	29,60	29,46	29,89	29,56	—	—
—	—	—	—	—	11,03	11,01
—	—	—	—	—	29,40	29,32
17,84	18,11	18,12	18,04	18,15	—	—
—	11,61	11,28	11,64	11,36	—	—

Sale di argento $Ir(C^2O^4)^3Ag^3 . 3H^2O$.

Il sale di argento può ottenersi sia per doppia decomposizione del sale di potassio col nitrato di argento, sia dalla soluzione primitiva, contenente l'acido iridoossalico, col nitrato o con l'acetato di argento. Molto meglio però è adoperare l'acetato che non il nitrato, poichè l'acido nitrico posto in libertà dalla reazione (ed anche in parte il nitrato potassico) agiscono energicamente sulla soluzione del sale ed in breve la decompongono, specie colla concentrazione e col riscaldamento.

Per ottenere il sale di argento adoperai una soluzione di iridoossalato potassico ben raffreddata e vi aggiunsi una soluzione di acetato di argento in leggero difetto. Ottenni immediatamente un precipitato giallo arancio denso e fioccoso che si depose al fondo del vaso.

Il liquido sovrastante resta però sempre colorato in giallo più o meno carico, e ciò a causa della solubilità del sale d'argento nell'acqua. Questa circostanza permette di avere per cristallizzazione il sale puro di argento. Ottenuto perciò il precipitato, questo venne filtrato alla pompa e lavato un paio di volte con acqua freddissima, indi sciolto nella minor quantità possibile di acqua calda. Occorre filtrare la soluzione, giacchè può contenere ossalato di argento insolubile, se il sale fu preparato dalla soluzione primitiva.

Il filtrato, limpidissimo, è di colore giallo d'oro; evaporato dolcemente a b. m. e poi raffreddato, lascia cristallizzare una magnifica sostanza in aghi gialli setacei splendenti, che asciugati su carta bibula si fanno ricristallizzare dall'acqua. Da una soluzione di questo sale, satura a freddo e posta in essiccatore su acido solforico, ottenni, dopo alcuni giorni, bei campioni di cristalli che misuravano più di due centimetri di lunghezza. Il sale di argento

ha tre molecole di acqua di cristallizzazione e dalle analisi più sotto riportate si deduce la formula

$$Ir(C^2O^4)^3Ag^3 . 3H^2O .$$

La sua soluzione scaldata per molto tempo si decompone parzialmente; come pure si decompone per l'azione della luce, degli acidi minerali anche diluiti ed infine per quella delle basi.

Anche pel sale di argento aggiungo alcuni dati cristallografici che mi ha forniti l'esimio Prof. Zambonini.

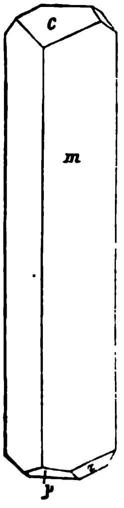
Sistema cristallino: monoclino.

$$a:b:c = 1,2670:1:0,8345$$
$$\beta = 65^0,17'.$$

Forme osservate: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $c\ \{001\}$, $p\ \{\bar{1}01\}$, $r\{\bar{1}11\}$.

Le combinazioni nelle quali queste forme si riuniscono sono le seguenti:

1) *m c*
2) *m c r*
3) *m a c p r*



Di queste combinazioni, la prima è di gran lunga la più frequente: la più rara è la terza.

I cristalli esaminati sono sempre molto allungati secondo {001}, ed hanno *habitus* prismatico perchè nella zona {001} il prisma {110} è sempre fortemente dominante su {100}, che, del resto, molto spesso manca. Qualche volta l'abito diventa tabulare, perchè due facce parallele di {110} sono molto più estese delle altre due. Tra le forme terminali domina la base: *r* o *p* sono sempre assai piccole.

I cristalli di iridoossalato di argento sono molto mal conformati: le loro facce sono sempre spezzate, incurvate, ed i cristalli stessi risultano spessissimo dalla unione subparalleia di molti individui.

Le misure eseguite, specialmente quelle che si riferiscono a facce della zona {001}, oscillano entro limiti piuttosto estesi:

Spigoli misurati	Limiti delle misure	N	Media	Calcolato
(100):(110)	—	1	49°,11'	49°, 1'
(110):(1$\bar{1}$0)	97°, 5'-98°,55'	3	97 ,56	98 , 2
(001):(110)	73 ,48 -74 ,23	7	* 74 , 5	—
(001):(100)	65 , 6 -65 ,23	3	* 65 ,17	—
(001):($\bar{1}$01)	—	1	39 ,45	39 ,33
($\bar{1}$00):($\bar{1}$01)	—	1	74 ,52	75 ,10
($\bar{1}$01):($\bar{1}$10)	80 ,19-80 ,31	2	80 ,25	80 ,20
(001):($\bar{1}$11)	52 ,54-53 ,26	4	* 53 , 7	—
(11$\bar{1}$):(110)	52 ,36-52 ,54	3	52 ,46	52 ,48

Sfaldatura non osservata.

Il colore dei cristalli è il giallo-vino bruniccio.

Pleocroismo intenso dal bruno-gialliccio al giallo verdastro su {110}. Una direzione di massima estinzione forma su {110} con {001} un angolo di circa 46° (luce bianca), nell'angolo acuto β.

Ecco ora i risultati analitici da me ottenuti pel sale di argento.

Il sale secco, riscaldato su lamina di platino assume poco a poco una bella colorazione rossa, sempre più intensa, finchè verso i 145-150° improvvisamente esplode con estrema violenza. Importante sarebbe lo studio della sua potenza esplosiva, la quale ha reso difficile ed assai pericolosa la sua analisi. Infatti, avendo pesato una certa quantità di questo sale, circa tre decimi di grammo, e postala in crogiolo di porcellana con coperchio di platino forato per sottoporla all'azione del calore in corrente d'idrogeno, giunto il riscaldamento ad un certo punto, avvenne, improvvisa, una esplosione che ridusse il crogiolo in polvere ed il coperchio di platino fu lanciato a grande distanza ridotto come una palla battuta al martello. Riscaldando però il sale lentamente in stufa ad aria si può arrivare fino a 130° senza che avvenga esplosione alcuna. A 110° perde tutta la sua acqua di cristallizzazione, nè varia più di peso per aumento di calore o di tempo.

Posto allora il sale di argento in crogiolo di porcellana tarato lo tenni nella stufa ad aria fino a peso costante, determinando in tal guisa l'acqua di cristallizzazione; dopo raffreddato aggiungevo poche gocce di acido nitrico diluito e facevo evaporare il liquido

a b. m. Ripetuta questa operazione per tre volte, calcinai il residuo, prima a bagno d'aria, indi a fiamma diretta in corrente di idrogeno. Ebbi in tal guisa il peso dell'iridio più quello dell'argento. Trattavo allora nel crogiolo stesso di porcellana il residuo con acido nitrico diluito e dopo liscivazione con acqua pesavo nuovamente l'iridio solo. Dal filtrato precipitavo l'argento con cloruro di sodio e pesavo infine il cloruro di argento in crogiolo di Gooch tarato.

Restava da determinare il residuo ossalico, direttamente colla combustione, ma ciò non mi fu possibile pel pericolo di una quasi certa esplosione. Ecco i risultati analitici del sale d'argento:

I. 0,5317 gr. di sostanza trattati con acido nitrico, calcinati in crogiolo tarato, indi asportato l'argento con acido nitrico diluito, hanno dato un residuo di iridio di gr. 0,1231.

II. 0,5707 gr. di sostanza hanno perduto a 120° gr. 0,0364 di acqua; il residuo trattato come sopra ha dato gr. 0,1322 di iridio e gr. 0,2900 di cloruro d'argento, equivalenti a gr. 0,2183 di argento.

III. 0,8975 grammi di sostanza trattati come sopra hanno perduto gr. 0,0605 di acqua: ed hanno fornito gr. 0,2062 di iridio, gr. 0,5788 di cloruro d'argento eguali a gr. 0,4357 di argento.

IV. 0,9175 gr. di sostanza hanno perduto gr. 0,0632 di acqua ed hanno dato gr. 0,4752 di cloruro di argento equivalenti a gr. 0,3577 di argento.

V. 0,8205 gr. di sostanza hanno perduto gr. 0,0550 di acqua; ed hanno fornito gr. 0,1889 di iridio, gr. 0,4225 di cloruro d'argento eguali a gr. 0,3180 di argento.

VI. 0,5370 gr. di sostanza hanno lasciato un residuo di gr. 0,1252 di argento.

VII. 0,5275 gr. di sostanza sciolti in acqua e trattati con acido cloridrico, hanno fornito gr. 0,2724 di cloruro d'argento; equivalenti a gr. 0,2050 di argento. Il filtrato, evaporato in crogiolo di porcellana, calcinato in corrente di idrogeno ha dato un residuo di gr. 0,1254 di iridio. Riferendo i risultati a 100 parti di sostanza avremo:

Calcolato

Ir	193,00	23,12
$3(C^2O^4)$	264,00	31,62
3Ag	223,80	38,79
$3H^2O$.	54,04	6,47
$Ir(C^2O^4)^3Ag^3 . 3H^2O$	834,84	100,00

Trovato

I	II	III	IV	V	VI	VII
23,15	23,16	22,98	—	23,02	23,31	23,77
—	—	—	—	—	—	—
—	38,25	38,56	38,98	38,76	—	38,87
—	6,37	6,74	6,88	6,70	—	—

Il sale di argento $Ir(C^2O^4)^3Ag^3 . 3H^2O$ dato lo stato di grande purezza a cui può ottenersi, si prestava molto bene per qualche determinazione di indole fisico-chimica, diretta a stabilire il grado di complessità che questo sale presenta a forti diluizioni acquose.

Era infatti assai interessante lo sperimentare se ad una concentrazione acquosa molto piccola esso subisca soltanto la dissociazione elettrolitica, ovvero vada incontro a dissociazioni d'indole secondaria derivanti dalla demolizione del suo complesso. Ciò, come è noto, può dimostrarsi anche con mezzi puramente chimici, con la facoltà cioè, che presenta questo sale di dare o no dei doppi scambi in soluzione acquosa; ma in modo più sicuro risulta da determinazioni fisico-chimiche, le quali ultime possono essere di svariata natura.

Ho eseguito in proposito alcune determinazioni crioscopiche in acqua, spingendomi fino a fortissime diluizioni (0,16 gr. di sostanza per 100 grammi, vale a dire adoperando una soluzione più diluita di un $\frac{N}{150}$).

I risultati ottenuti da tali determinazioni sono riassunti nel seguente specchio:

DETERMINAZIONI CRIOSCOPICHE IN ACQUA SUL SALE D'ARGENTO.

Grammi di solvente	Grammi di sostanza	Grammi di sostanza per 100 gr. di solvente	Abbassamento osservato	Peso molecolare
19,34	0,0414	0,1605	0°,02	202,8
—	0,1104	0,4280	0,05	216,4
—	0,1772	0,9121	0,08	216,6

$$\text{Teoria} = \frac{780.8}{4} = 195,2 \qquad \text{Media} = 211,9 .$$

Da tali determinazioni risulta un peso molecolare medio di 211,9, valore che corrisponde a circa la quarta parte del peso molecolare, quale si calcola per il sale

$$Ir(C^2O^4)^3Ag^3 .$$

Tale risultato dimostra, come è noto, che il sale di argento trovasi in soluzione acquosa scisso in quattro ioni:

$$[Ir(C^2O^4)^3] - Ag - Ag - Ag ,$$

vale a dire nell'anione complesso iridoossalico e nei tre ioni argentici.

Le determinazioni crioscopiche eseguite dimostrano inoltre in linea generale che gli iridoossalati da me ottenuti, non subendo a forti diluizioni una decomposizione idrolitica, sono senza dubbio da ascriversi tra i veri sali complessi, come avevo accennato nella parte generale del presente lavoro.

Sale di piridina $[Ir(C^2O^4)^3](C^5H^6N)^3 . 3H^2O$.

Importanti sono i sali che l'acido iridoossalico fa colle basi organiche. Di questi ne ho potuti ottenere diversi e tutti ben cristallizzati, ma mi limito qui a descrivere il solo sale di piridina, ottenuto anch'esso da quello di potassio $Ir(C^2O^4)^3K^3 . 4H^2O$ per doppio scambio col cloridrato di piridina. Si può notare a questo punto che la piridina non agisce quando è sotto forma di base libera, ma è necessario, per farla entrare in combinazione, che sia salificata con un acido che le ceda il suo idrogeno, per formare il sale

del tipo ammonio C^5H^6N, o piridonio, col quale allora facilmente avviene il doppio scambio

$$[Ir(C^2O^4)^3]K^3 + 3C^5H^6NCl = [Ir(C^2O^4)^3](C^5H^6N)^3 + 3KCl.$$

Saturata dunque la piridina con acido cloridrico, l'ho fatta reagire a freddo sulla soluzione acquosa satura di iridoossalato potassico. Il liquido risultante, filtrato e concentrato a debole calore a bagno maria, lascia abbondantementemente cristallizzare dapprima il cloruro potassico formatosi nella reazione. La concentrazione deve essere spinta fino ad ottenere un liquido vischioso e densissimo, che viene posto in un essiccatore nel vuoto. Dopo circa un giorno comincia a cristallizzare il sale di piridina. Occorre filtrare alla pompa per liberare il sale dal liquido vischiosissimo che lo accompagna, si lava poi sul filtro stesso con poca acqua fredda.

Così ottenuto il sale di piridina si presenta sotto forme di sottilissime laminette esagonali di color rosso-arancio, splendenti, untuose al tatto e solubilissime nell'acqua.

Cogli acidi diluiti è stabile anche a caldo, ma cogli acidi concentrati presto si decompone. Cogli alcali svolge piridina e si forma il sale complesso corrispondente alla base introdotta, ma scaldando lungamente precipita l'ossido d'iridio che poi si ridiscioglie nell'eccesso di reattivo.

Scaldato su lamina di platino, il sale di piridina, fonde svolgendo densi fumi, poi brucia e lascia un residuo costituito da iridio metallico splendente. Cristallizza con tre molecole di acqua che perde a 115°.

Nell'analisi fu prima determinata l'acqua di cristallizzazione scaldando una certa quantità del sale nella stufa ad aria fino a peso costante; dopo aggiungevo qualche goccia di acido nitrico e scaldavo gradatamente fino a calcinazione completa, pesavo poi il residuo costituito dall'iridio, come ho detto per gli altri sali.

L'azoto fu determinato come azoto elementare, col metodo Dumas.

Ecco ora i risultati analitici dell'iridoossalato di piridina.

I. 0,1407 gr. di sostanza hanno perduto a 115° gr. 0,0104 di acqua; calcinato il residuo come è stato sopra detto, ha lasciato gr. 0,0358 di iridio.

II. 0,2946 gr. di sostanza trattati come sopra hanno lasciato un residuo di gr. 0,0755 di iridio.

III. 0,1407 gr. di sostanza hanno perduto gr. 0,0102 di acqua, lasciando poi un residuo di iridio metallico di gr. 0,0361.

IV. 0,3717 gr. di sostanza hanno fornito cc. 16,5 di azoto equivalenti a gr. 0,020748.

Calcolato per $[Ir(C^2O^4)^3](C^5H^6N)^3 . 3H^2O$		Trovato I	II	III	IV
Ir. . .	25,68	25,44	25,65	25,65	—
3N . .	5,60	—	—	—	5,55
$3H^2O$.	7,19	7,39	—	7,24	—

Sale di bario $[Ir(C^2O^4)^3]^2Ba^3 . 5H^2O$.

Quando si versa in una soluzione concentrata e fredda di iridoossalato potassico nna soluzione di cloruro di bario, si forma tosto un denso precipitato che si depone rapidamente ed il liquido sovrastante resta quasi incoloro. La reazione che ha luogo è laseguente:

$$2Ir(C^2O^4)^3K^3 + 3BaCl^2 = [Ir(C^2O^4)^3]^2Ba^3 + 6KCl .$$

Questo precipitato è l'iridoossalato di bario. Lavato ed asciugato si presenta sotto forma di una polvere micro-cristallina impalpabile di colore giallo chiaro; è pochissimo solubile nell'acqua calda, cogli acidi concentrati si decompone rapidamente. Non fonde, brucia con piccola esplosione e lascia un residuo spugnoso costituito da iridio e carbonato baritico. L'analisi fu fatta in due diverse maniere. Nella prima si scioglieva il sale di bario a caldo, aiutando la soluzione con acido cloridrico; appena questa era completa, si precipitava il bario con la quantità strettamente necessaria di acido solforico; dopo riscaldamento si filtrava il precipitato per un filtro tarato e si pesava il bario allo stato di solfato; il filtrato veniva evaporato e quindi calcinato in crogiolo di porcellana per poi dosare l'iridio allo stato metallico.

D'altra parte, pesato il sale in crogiolo tarato, veniva riscaldato fino a peso costante in stufa ad aria, per dosare l'acqua di cristallizzazione; il crogiolo veniva in seguito lentamente riscaldato fino a calcinazione completa; poi con acido cloridrico diluito si asportava il bario allo stato di cloruro e si pesava al solito come solfato, nel crogiolo restava il solo iridio.

Ecco ora i risultati analitici del sale baritico.

I. 0,5293 gr. di sostanza scaldati a 125° hanno perduto gr. 0,0336 di acqua.

II. 0,3270 gr. di sostanza hanno lasciato un residuo di gr. 0,0890 di iridio; ed hanno fornito gr. 0,1603 di solfato di bario.

III. 0,3377 gr. di sostanza hanno lasciato un residuo di gr. 0,0915 di iridio.

IV. 0,6626 gr. di sostanza hanno lasciato un residuo di gr. 0,1792 di iridio ed hanno fornito grammi 0,3328 di solfato di bario equivalenti a gr. 0,2004 di bario.

V. 0,5957 grammi di sostanza hanno lasciato un residuo di gr. 0,1617 di iridio; fornendo poi gr. 0,2969 di solfato di bario equivalenti a gr. 0,1747 di bario.

VI. 0,6423 gr. di sostanza hanno perduto a 125° gr. 0,0416 di acqua; ed hanno fornito gr. 0,3200 di solfato di bario equivalenti a gr. 0,1883 di bario.

Riferendo i dati a 100 parti di sostanza si ha:

Calcolato per		Trovato					
$[Ir(C^2O^4)^3]^2Ba^3 . 5H^2O$		I	II	III	IV	V	VI
2Ir .	27,26	—	27,21	27,09	27,04	27,14	—
3Ba .	29,11	—	28,85	—	29,56	29,33	29,32
$5H^2O$	6,36	6,34	—	—	—	—	6,47

CONCLUSIONE.

Dalle molteplici esperienze riferite risulta dunque chiaramente che l'iridio nella sua forma trivalente, dà, come altri metalli, nella stessa forma di combinazione, ossalati complessi molto stabili.

Gli iridoossalati da me ottenuti corrispondono al tipo generale $Me'''(C^2O^4)^3R^3$ che è il tipo più comune degli ossalati complessi dei metalli trivalenti. Nell'iridio sembra perciò sinora mancare il tipo inferiore $Me'''(C^2O^4)^2R$ che il Rosenheim (¹) ha ad esempio trovato per l'Al''', Fe''', Cr'''.

Resta ora a vedere se è possibile ottenere degli ossalati complessi della forma bivalente; certo la potenza riduttrice dell'acido ossalico non sarà più sufficiente e si dovrà ricorrere all'aiuto di qualche altra sostanza a potere riducente più energico.

(¹) Zeitschr. f. Anorg. t. XI, pagg. 225 e 226.

Sarebbe anche molto interessante stabilire, se è possibile, l'esistenza di ossalati complessi derivati dall'Ir^{IV}, del tipo cioè $Ir(C^2O^4)^3R^2$. Ma piuttostochè di tipo puro è prevedibile l'esistenza di ossalati misti dell'Ir^{IV}, la cui preparazione è possibile avvenga per addizione di radicali acidi agli ossalati da me preparati e derivati dall'Ir'''.

Attualmente sto tentando l'azione dell'acido nitroso sopra gli iridoossalati $Ir(C^2O^4)^3M^3$; il che può condurre a due risultati, o rimanere nel tipo trivalente dell'iridio, ovvero passare ad ossalonitriti dell'Ir^{IV}. Però il comportamento specialmente del platino, fa prevedere che si riuscirà difficilmente a preparare ossalati puri o misti dell'iridio tetravalente. In ciò, del resto, l'iridio seguirebbe il comportamento di molti altri metalli fra cui, per rimanere nell'8° gruppo, il Pt ed il Pd, che non hanno ossalati complessi derivati dalla forma superiore di ossidazione, ma soltanto dalla loro forma bivalente.

Contemporaneamente alle ricerche che sto compiendo nell'indirizzo sopra esposto, rivolgo specialmente la mia attenzione, come ho detto sopra, allo studio dell'acido iridoossalico $Ir(C^2O^4)^3H^3$. Aq. che come quello ottenuto pel palladio dal Loiseleur (1) $Pd(C^2O^4)^2H^2$. $6H^2O$ sarà uno dei pochissimi esempi di stabilità offerti da acidi complessi polibasici, e si presterà certamente a molte considerazioni sia dal lato teorico che sperimentale.

Roma, Istituto di Chimica generate della R. Università.

A proposito della risposta del Dott. Biginelli alla mia Nota sulla « Solubilità dei veri e falsi tannati di chinina ».

Nota di F. MURARO.

(Giunta il 22 giugno 1908).

Leggo nell'ultimo fascicolo della Gazzetta Chimica Italiana (2) una Nota del Dott. Biginelli dal titolo « I veri tannati di chinina » nella quale l'A. fa della critica alla mia breve Nota « Sulla solubilità dei veri e falsi tannati di chinina » (3).

(1) Compt. Rend. t. CXXXI, pag. 262.
(2) Parte I, fascicolo V, pag. 559.
(3) Gazz. chim. ital., parte I, fascicolo IV, pag. 427.

Rispondo, e subito, poichè la risposta mi sembra facile, anche senza il corredo di ulteriori prove sperimentali.

E qui sono costretto a ritornare un po' indietro, precisamente alla mia nota incriminata e rifare un po' di storia vera della questione.

Colle mie esperienze, come risulta chiaramente fin dal principio di detta Nota, mi ero proposto di provare la solubilità in determinati solventi (acqua, acido cloridrico 1 $^0/_{00}$ e 3 $^0/_{00}$) dei tannati veri di chinina, in confronto ai falsi tannati, e tanto per poter dedurre, in certo modo dalla solubilità, l'assorbimento nell'organismo, dato che i solventi stavano fino ad un certo punto ad indicare le condizioni limite dell'acidità del succo gastrico: in altre parole avrebbero potuto chiamarsi *« prove fisiologiche in vitro »*.

Niente di comune nella sua finalità il mio lavoro aveva con quanto fino allora era stato scritto dal Dott. Biginelli.

Ho dovuto pertanto prepararmi le sostanze da sottoporre alle diverse esperienze, e nel corso di queste ho raccolto quanto mi sembrava degna di nota, ciò che poi ho trascritto accanto ai risultati ottenuti, non omettendo naturalmente di far cenno della pubblicazione del Dott. Biginelli.

Aveva osservato, per esempio, che uno dei due tannati veri da me preparati non corrispondeva ad alcuno dei tre descritti dall'A., e dicevo interessante uno studio più completo sopra le varie combinazioni della chinina con l'acido tannico. In realtà l'A., nelle sue ultime esperienze trova che dette combinazioni non sono più tre, ma sette, compresa quella da me descritta! E fin qui siamo d'accordo: ma fin qui soltanto.

Difatti, più avanti subito, egli mi accusa di plagio, dice cioè che ho fatte mie delle conclusioni *« stampate e dimostrate »*, ed ecco come: al capitolo VII della sua Nota, egli mette a reagire, agitando in mortaio il tannato basico $C_{20}H_{24}N_4O_2 . C_{14}H_{10}O_9$ con *acido solforico diluito*, (il quale poteva avere, p. es., la diluizione 1:5) in *eccesso* ed a freddo. Io invece nelle mie esperienze determino la solubilità dello stesso tannato, in *soluzione cloridrica* 1 $^0/_{00}$ *e* 3 $^0/_{00}$, con solvente in *difetto* ed alla temperatura di 37^0; dico che l'acido cloridrico sposta l'acido tannico del sale in esame, arrivo cioè alla stessa conclusione, ma impiegando acido cloridrico e non acido solforico, e poi in condizioni di esperienza (e me lo

conceda l'A.) troppo diverse per poter ritenere questo fatto una conseguenza di quello osservato dal medesimo.

Questo per quanto riguarda la questione di una priorità che non esiste, ed anche per convincere l'A. che egli *non* ha nessuna ragione per credere che io non abbia letto tale capitolo, mentre altrettanto non si può dire di lui riguardo alla Nota P. Spica ed U. Pazienti (1), dalla quale io ho preso le mosse « estendendo prove fatte sulla solubilità di uno fra i tannati di chinina ai nuovi composti (2) », come ebbi allora a dichiarare in cui queste conclusioni erano « *stampate e dimostrate* » otto mesi prima che egli desse alla luce il suo lavoro!

Secondo punto controverso è l'interpretazione del fenomeno della solubilità nell'acido cloridrico, e qui l'A. osserva come io abbia fatto delle « *asserzioni non completamente conformi alla verità* » ed all'uopo stabilisce una serie di prove per determinare l'azione dell'acido cloridrico sui due tannati veri da me analizzati. Queste esperienze sono divise in due parti: nella prima tratta dell'azione dell'acido cloridrico 3 $^0/_{00}$ sui due tannati nelle proporzioni approssimativamente di una molecola di acido per una di chinina; ed ecco brevemente come opera, e nello stesso modo per i due tannati. In un bicchiere tratta uno dei due sali di chinina con la quantità voluta di soluzione cloridrica, agita la miscela tanto a temperatura ordinaria, che a 37°. Ottiene così una soluzione ed un residuo, evapora quella a b. m. ed ha una sostanza che sottopone all'analisi. Il residuo pure, dopo che fu compresso fra carta da filtro ed essiccato all'aria, viene analizzato.

Nella seconda parte dice dell'azione sui due tannati dell'acido cloridrico 3 $^0/_{00}$, impiegato nelle proporzioni approssimativamente di due molecole per una di chinina. Qui riscontra che l'acido cloridrico dà in ambedue i casi una soluzione perfettamente limpida anche a freddo. I residui ottenuti per evaporazione della soluzione vengono sottoposti ad analisi.

A parte che nell'equazioni segnate per indicare l'andamento delle reazioni a pag. 563 e seg., non si sa spiegare la provenienza dell'acido cloridrico impiegato per trasformare il tannato vero in falso tannato con cloridrato e falso tannato con *bicloridrato*,

(1) Atti R. Istituto Veneto, 1907.
(2) Mia nota, pag. 427.

quando l'A. mette in gioco il totale [1] dell'acido cloridrico e della chinina, e quello è calcolato per una sola molecola di chinina; ed a parte pure che per analoga ragione non si comprende dove vada a finire la melecola di bicloridrato di chinina nelle equazioni a pag. 566, non trovo che le spiegazioni sul comportamento dei due sali con l'acido cloridrico, siano applicabili al caso mio. Difatti io ho una soluzione cloridrica di acido tannico e chinina, e per quella soluzione dico: l'acido cloridrico ha spostato l'acido tannico e tiene in soluzione la chinina sotto forma di bicloridrato.

Il Dott. Biginelli in seguito all'analisi fatta sui residui afferma che oltre a spostare l'acido tannico, l'acido cloridrico forma dei falsi tannati con cloridrato e bicloridrato di chinina. Ammesso pure (ciò che l'A. non ha provato) si tratti di falsi tannati e non di miscugli di acido tannico e cloridrato o bicloridrato di chinina, non posso non osservare che egli in questo modo sposta la questione prendendo cioè in esame *residui e residui di soluzioni* e non *soluzioni*; ciò che davvero non fa lo stesso. Sicchè per me rimane ancora esatta la interpretazione suesposta, e tanto fino a che il Dott. Biginelli non mi avrà dimostrato che nella *soluzione* in questione, e della quale esclusivamente mi sono occupato, è presente $C_{20}H_{24}N_4O_2 . 2HCl . C_{14}H_{10}O_9$ piuttosto che $C_{20}H_{24}N_4O_2 . 2HCl + C_{14}H_{10}O_9$.

Infine trova inesatto quanto ho asserito circa la solubilità dei tannati veri in acqua, e passa ad esaminare il comportamento dei medesimi, rispetto allo stesso solvente.

Dalle mie prove risultava che i due tannati veri erano insolubili in acqua, oppure la loro solubilità era trascurabile. Credo conveniente riportare qui la tabella della solubilità in acqua:

	Chinina (in gr. 100)	Tannato di chinina
Tannato vero I . .	0,00	—
Tannato vero II . .	0,00	—
Falso tannato . . .	0,082	0,313

Come si vede chiaramente, affermavo che la chinina contenuta in gr. 100 di soluzione acquosa non arrivava alla *seconda* cifra decimale per i due tannati veri, che una traccia per ambedue i

[1] Meno quella parte che eventualmente sarà stata assorbita dalla carta da filtro per compressione, ma che non può esser certo chinina basica.

tannati poteva trovarsi in soluzione, ma non tale da infirmare i dati suesposti.

Questo fatto se è ammesso dall'A. per il $2C_{20}H_{24}N_4O_2.3C_{14}H_{10}O_9$ non lo è altrettanto per il $C_{20}H_{24}N_4O_2.C_{14}H_{10}O_9$: egli dice che quest'ultimo sale mette in libertà in contatto dell'acqua, chinina, e che nel filtrato passa chinina e tannato di chinina meno ricco in alcaloide.

E qui prendiamo in esame la determinazione quantitativa da lui fatta, dai cui risultati dovrebbero rimanere dimostrate le sue asserzioni.

Gr. 12 del tannato basico di chinina $C_{20}H_{24}N_4O_2 . C_{14}H_{10}O_9$ disseccati all'aria vennero trattati a freddo con acqua fino a raggiungere cc. 200 ed in seguito riscaldati a 37° per 10 minuti circa. Quindi la massa venne filtrata, lavata con acqua tiepida, ed il residuo, dopo essiccato all'aria, lavato con etere. In questo modo l'A. arriva ad un sale contenente, anidro, 47,57 % di chinina, mentre quello da cui era partito ne conteneva 49,34 %. Dunque sono passati nel filtrato cgr. 22 circa di chinina, cioè più chinina di quanto a quella temperatura possono disciogliere cc. 200 di acqua. Si comprende come l'A. non siasi posto nelle condizioni migliori di esperienza, e quindi non possa ritenere i risultati ottenuti come dipendenti esclusivamente dall'azione dell'acqua.

Può dirmi l'A. quanta chinina libera era presente in quei 12 gr. del tannato prima del trattamento con acqua, quanta se ne sia messa in libertà per l'essiccazione all'aria, quanta infine per conto suo ne abbia asportata l'etere? Rifaccia l'A. quella prova nelle condizioni in cui io ho operato, impiegando del sale soltanto un *lieve eccesso* rispetto al solvente, evitando così di sommare gli errori dovuti alle tracce di impurezze inevitabili, e poi si convincerà che la quantità di chinina che passa in soluzione non è maggiore di quella che io ho voluto indicare nella tabella.

Questo per quanto riguarda la risposta del Dott. Biginelli alla mia Nota.

Debbo infine accennare alla grande importanza che in queste preparazioni ha la scelta dell'acido tannico, e ciò in seguito al fatto, che pur operando nelle stesse condizioni con acido tannico puro di tre diverse provenienze, sono arrivato a tannati veri di chinina di diversa composizione.

Milano, Lab. Chimico dello Stabilimento Carlo Erba, 17 giugno 1908.

Sulla struttura micrografica delle balistiti.

Nota di E. PATERNÒ e F. TRAETTA-MOSCA.

(Giunta il 7 agosto 1908).

La fibra del cotone è stata da lungo tempo esaminata al microscopio, e sono state anche esaminate le variazioni che essa subisce nella mercerizzazione fatta coi diversi agenti alcalini o acidi; anche la seta artificiale è stata studiata da questo punto di vista; però non è a nostra conoscenza che siano stati studiati gl'impasti compressi di nitrocotone e nitroglicerina che costituiscono gli esplosivi chiamati balistite, cordite, solenite ecc.

Noi abbiamo, da un certo tempo, intrapreso questo studio allo scopo di vedere se era possibile, dall'esame della struttura microscopica di tali esplosivi, trarne dei criterî che potessero servirsi a giudicare del modo della loro preparazione, o delle loro qualità principali. Quantunque i nostri studî non ci abbiano dati i risultati che noi speravamo, pure non crediamo del tutto inutile di farli conoscere.

Come si scorge esaminando i varî preparati, la struttura della balistite si svela come essenzialmente costituita da una trama di nitrocotone irregolare e più o meno compatta, negli interstizi della quale trovasi evidentemente sparsa la nitroglicerina trasparente: tutta la massa è poi seminata di piccoli granelli oscuri. In taluni preparati gli agglomerati di nitrocotone trovansi uniformemente o quasi distribuiti, in altri la struttura è striata e svela i diversi strati che sono stati sovrapposti nella laminazione del prodotto. In nessun caso è possibile scorgere più traccia della struttura della fibra del cotone. A meglio far risaltare questa distinzione nelle fig. 1ª e 2ª sono rappresentate le sezioni trasversali della fibra di cotone mercerizzato e della fibra di cotone normale. Oltre a ciò abbiamo anche voluto esaminare preliminarmente la struttura di altri prodotti della cellulosa, e specialmente di alcune varietà di carta e di talune celluloidi. L'ingrandimento per i due campioni di cotone e per la carta è stato di 180 diametri, per tutti gli altri preparati descritti in questa nota di 700 diametri.

Le figure 3ª, 4ª, 5ª e 6ª rappresentano rispettivamente la carta

da lettere ordinaria, la carta così detta di protocollo, una carta molto spessa ed un cartoncino.

Le figure 7ª, 8ª e 9ª rappresentano campioni di celluloidi trasparente, bianca, imitazione tartaruga, ed in esse si scorgono nettamente le tracce della subìta laminazione.

Per quanto concerne le balistiti abbiamo voluto prima di ogni altro fare parecchi preparati di una stessa lastra di balistite in diversi punti della sua massa per formarci un concetto delle diversità che possono presentare i diversi preparati di uno stesso campione, e le figure 10ª, 11ª e 12ª mostrano come nessuna notevole differenza possa osservarsi.

Premesso tutto ciò il nostro studio si riferisce:

1° A taluni campioni di balistite preparati appositamente adoperando per il lavaggio e la stabilizzazione del nitrocotone e della nitroglicerina: acqua distillata, acqua comune abbastanza dura, o acqua epurata con carbonato di sodio a reazione leggermente alcalina.

Con ciascuna di queste tre serie furono preparati dei campioni facendo la laminazione a 85° o a 112°, ed aggiungendo ora 0,75 % di carbonato calcico, ora 0,5 % di anilina pei soli campioni laminati a 85°.

Le coppie di figure 13ª e 14ª, 15ª e 16ª, 17ª e 18ª rappresentano rispettivamente per l'acqua distillata, per l'acqua ordinaria e per l'acqua alcalina i prodotti laminati a 85 ed a 112°.

Le figure 19ª, 20ª e 21ª rappresentano i campioni a cui fu aggiunto 0,75 % di carbonato calcico, quelle 22ª, 23ª e 24ª i campioni a cui fu aggiunto 0,5 % di anilina.

Dall'esame di questi preparati si scorge che la laminazione a 112° dà un prodotto più compatto e nel quale le stratificazioni della laminazione si scorgono assai poco, che l'aggiunta del carbonato di calcio rende invece queste stratificazioni assai più marcate, mentre l'aggiunta dell'anilina le rende meno distinte: in generale poi si osserva che anche nel caso della laminazione a 85° le stratificazioni sono meno sensibili nel caso dell'impiego di prodotti lavati con acqua leggermente alcalina.

2° Abbiamo pure studiato diversi campioni di balistite del R. Polverificio sul Liri preparati in epoche differenti, cioè dal 1899 al 1906, e che sono rappresentati nelle figure dal n. 25 al n. 30.

3° Similmente le figure dal 31 al 35 rappresentano dei campioni di balistite preparata ad Avigliana dal 1893 al 1907.

4° La figura 36ª rappresenta un campione di solenite preparata a Fontana Liri e le figure 37ª, 38ª e 39ª diversi campioni di cordite.

5° Finalmente abbiamo ancora voluto esaminare le variazioni di struttura che avvengono partendo dalla così detta galletta e seguendo i successivi trattamenti per ottenere la balistite, le figure 40ª, 41ª e 42ª, rappresentano la prima la galletta, la seconda il prodotto di prima laminazione, la terza la balistite dopo la seconda laminazione.

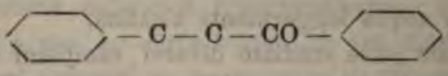
Come abbiamo detto sin da principio, da questo studio sulla struttura delle balistiti non possono trarsi delle conseguenze d'importanza per ora pratiche, tanto che eravamo in dubbio di pubblicarlo. Abbiamo però considerato che non era del tutto inutile attirare l'attenzione degli studiosi su questo argomento, non sembrandoci impossibile che da ricerche più estese possa trarsi qualche frutto. In ogni modo quello che sembra non dubbio dall'esame attento dei nostri preparati è, da un lato, che nessuna traccia dopo la nitrazione ed il polpaggio resta più della struttura della fibra del cotone, e che gli elementi di questa fibra restano completamente distinti anche dopo che hanno incorporato la nitroglicerina, onde il fenomeno della gelatinizzazione del nitrocotone sembra confermato che sia soltanto di natura fisica.

Sul 2'-4'- liossi-idro-calcone.

Nota di G. BARGELLINI e M. MARANTONIO.

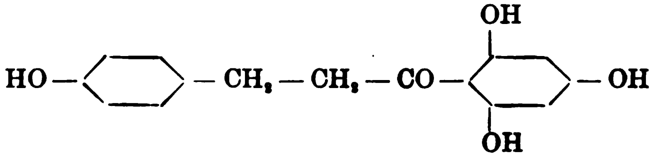
(Giunta il 7 luglio 1908).

Molte sostanze che esistono in natura contengono l'aggruppamento



e fra questi, le più note, sono le sostanze coloranti del gruppo del *Flavone*.

Anche la *Floretina* che allo stato di glucoside (florizina) è contenuta in molte piante, è da riportarsi a questo tipo: dopo che Bougault (¹) ebbe caratterizzato l'acido floretico come acido p-ossi-idrocinnamico, la formula più probabile per la floretina è quella di un tetra-ossi-idrocalcone:



Se però i calconi ed i flavoni sono stati oggetto di numerose ricerche, non si può dire lo stesso degli idrocalconi, dei quali pochissimi sono conosciuti e dei quali non si ha una maniera per prepararli direttamente per sintesi.

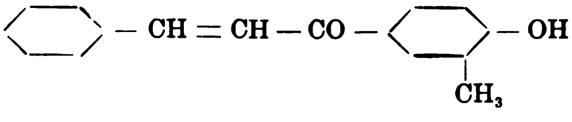
Noi abbiamo trovato che si possono facilmente ottenere con uno dei metodi generali di preparazione degli ossichetoni aromatici.

È noto che una delle maniere più usate per preparare sinteticamente gli ossi-benzofenoni, consiste nella condensazione dell'acido benzoico coi fenoli in presenza di $ZnCl_2$.

Per una via analoga Weisl (²), Finzi (³) e Blau (⁴) hanno preparato alcune ossi-desossi-benzoine per condensazione dell'acido fenilacetico coi fenoli in presenza di $ZnCl_2$.

Anche coll'acido cinnamico si è tentato di avere analoghi prodotti di condensazione.

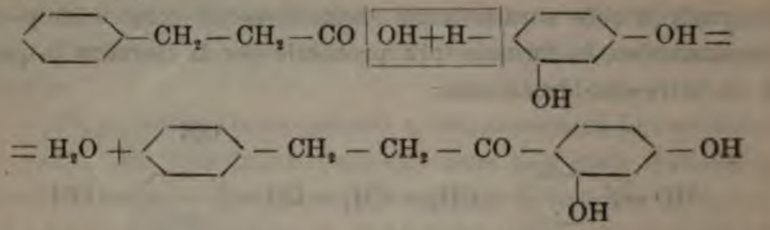
Così Neurath (⁵) condensando l'acido cinnamico con l'o-cresolo ottenne un metil-ossi-calcone della formula



ma non sono state fatte per ora altre ricerche su questa maniera di sintesi dei calconi.

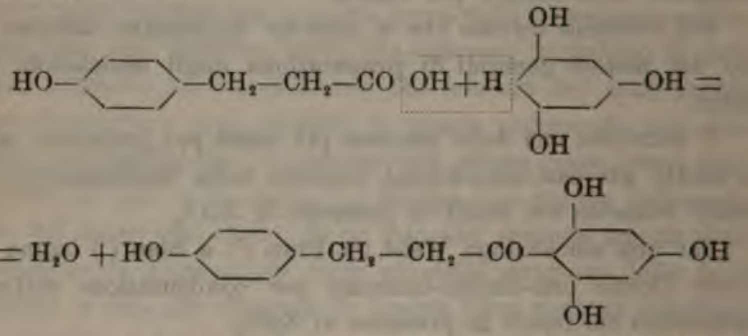
(¹) Compt. Rend., *131*, pag. 12, 270.
(²) Monatshefte, *26*, 977.
(³) Monatshefte, *26*, 1119.
(⁴) Monatshefte, *26*, 1149.
(⁵) Monatshefte, *27*, 1145.

Condensando l'acido idrocinnamico con la resorcina in presenza di $ZnCl_2$.



noi abbiamo potuto ottenere un 2'-4'-diossi-idrocalcone del quale in questa Nota descriviamo le proprietà ed alcuni derivati.

Nostro scopo ultimo era veramente quello di aprirci una via per tentare di ottenere poi sinteticamente la floretina condensando l'acido p-ossi-idrocinnamico con la floroglucina



ma alcuni tentativi fatti in questo senso non ci hanno dato per ora buoni risultati.

Sembra che per la sua natura speciale, la floroglucina sfugga a questo genere di condensazioni, onde la sintesi della floretina dovrà tentarsi o con un altro agente condensante o per una via differente.

PARTE SPERIMENTALE.

2'-4'-diossi-idrocalcone. — Una mescolanza intima di gr. 30 di acido idrocinnamico [1], grammi 20 di resorcina e grammi 30 di $ZnCl_2$ fuso e polverizzato, fu riscaldata per 15-20 minuti a 140°-150°. La massa fusa che era andata diventando sempre più

[1] L'acido idrocinnamico necessario per le nostre ricerche fu preparato riducendo l'acido cinnamico con amalgama di sodio e purificato per distillazione.

rossa, si versa poi in circa 200 cc. di acqua acidulata con HCl. Si deposita una sostanza pastosa rossa che poco a poco diventa dura e si può polverizzare. La polvere si raccoglie sopra un filtro e si lava con acido cloridrico molto diluito per portar via tutto il $ZnCl_2$ e tutta la resorcina che può essere rimasta inalterata nella reazione. Il prodotto così ottenuto si scioglie in una soluzione diluita di NaOH.

Facendo passare CO_2 nella soluzione colorata intensamente in rosso e con fluorescenza verde, si deposita una sostanza rosea che si raccoglie e si lava con acqua fredda. In soluzione nel Na_2CO_3 resta quindi l'acido idrocinnamico che non aveva preso parte alla reazione. Si ottiene in tal modo il 2'-4'-diossi-idrocalcone privo delle sostanze che avevano servito a prepararlo, ma impuro di una sostanza colorante rossa che non ci siamo occupati di purificare e studiare in modo particolare, ma che probabilmente è una sostanza colorante del tipo delle benzeine.

Si forma tanto più sostanza colorante, quanto più si prolunga il riscaldamento e quanto più alta è la temperatura. Le condizioni migliori per avere buona rendita in diossi-idrocalcone sono quelle precedentemente descritte: riscaldando per 15-20 minuti a 140°-150° una mescolanza di gr. 30 di acido idrocinnamico, grammi 20 di resorcina e gr. 30 di $ZnCl_2$, si hanno circa 20 gr. di diossi-idrocalcone.

Per separare questo dalla sostanza colorante, si fa seccare il prodotto precipitato dal CO_2 e si scioglie poi nel benzolo a caldo: la soluzione si fa bollire con carbone animale e si filtra a caldo. Per raffreddamento si deposita il prodotto in aghetti che potemmo avere perfettamente bianchi dopo una cristallizzazione nell'acido acetico diluito. Dopo un'altra simile cristallizzazione, la sostanza raggiunse il punto di fusione costante 88°. Sottoposta all'analisi dette i seguenti risultati:

Grammi 0,243 di sostanza dettero gr. 0,6578 di CO_2 e gr. 0,125 di acqua. Donde per cento:

Calc. per $C_{15}H_{14}O_3$: C 74,38; H 5,78; trovato: C 73,80; H 5,71.

La sostanza è molto solubile nell'alcool e nell'acido acetico, si scioglie un poco nell'acqua bollente e si deposita per raffreddamento ben cristallizzata: si ha però una associazione di elementi fibrosi e non dei cristalli ben definiti. Osservati a luce parallela

con nikols incrociati, si nota che la direzione di estinzione coincide con quella di allungamento.

La soluzione acquosa dà con una goccia di cloruro ferrico una colorazione giallastra. Nell'H_2SO_4 concentrato si discioglie con colorazione giallastra. Negli idrati alcalini si discioglie facilmente dando soluzioni colorate in giallo chiaro.

Cercammo di preparare un *acetilderivato* di questo diossi-idrocalcone, facendolo bollire con anidride acetica e acetato sodico. Ottenemmo però una sostanza resinosa giallo-chiara che non potemmo purificare ed analizzare.

Migliori risultati ottenemmo invece con la preparazione degli eteri metilici.

Ad una soluzione di gr. 5 di diossi-idrocalcone in cc. 15 di NaOH al 15 $^0/_0$, aggiungemmo gr. 5 di solfato dimetilico e agitammo continuamente per circa $^1/_2$ ora. Si depositò una sostanza solida di colore bianco sporco, mentre il liquido restò colorato in rosso.

Etere monometilico. — Aggiungendo H_2SO_4 diluito al liquido rosso (dal quale per filtrazione era stato separato il prodotto insolubile) si deposita una sostanza oleosa scura che fu estratta con etere. Svaporato l'etere, il residuo fu disciolto a caldo nel benzolo e fu fatto bollire poi lungamente con carbone animale.

Dalla soluzione filtrata per aggiunta di ligroina si depositano aghetti bianchi che presentano il punto di fusione 74°-75° che si mantiene costante anche dopo una cristallizzazione nell'acqua bollente.

La sostanza, seccata nel vuoto su acido solforico, dette all'analisi i seguenti risultati:

Grammi 0,308 di sostanza dettero gr. 0,8433 di CO_2 e grammi 0,1807 di H_2O. Donde per cento:

Calc. per $C_{16}H_{16}O_3$: C 75,00; H 6,25; trovato: C 74,67; H 6,51.

La sostanza è facilmente solubile nell'alcool e nell'acido acetico; si scioglie negli idrati alcalini.

Etere dimetilico. — La sostanza solida che si era depositata nel trattamento con solfato dimetilico e che era stata separata per filtrazione, fu fatta cristallizzare nell'acido acetico diluito caldo: per raffreddamento si deposita in aghi lunghi anche due o tre centimetri. Fatta cristallizzare di nuovo, raggiunse il punto di fu-

sione costante 103°-104°. Seccata nel vuoto su acido solforico, dette all'analisi i seguenti risultati:

Grammi 0,2166 di sostanza dettero gr. 0,5996 di CO_2 e gr. 0,1326 di acqua. Donde per cento:

Calc. per $C_{17}H_{18}O_3$: C 75,55; H 6,66; trovato: C 75,49; H 6,80.

La sostanza è solubile nell'alcool, nell'acido acetico e nel benzolo dalla cui soluzione viene precipitata per aggiunta di ligroina. È quasi insolubile nell'acqua anche a caldo. È insolubile negli idrati alcalini.

Ossima. — Grammi 4 di diossi-idrocalcone furono disciolti in cc. 100 di alcool: a questa soluzione si aggiunse poi una soluzione di gr. 1,30 di idrossilammina e gr. 1,00 di Na_2CO_3 in 20 cc. di acqua e si riscaldò per circa due ore a b. m. a ricadere. Al liquido divenuto giallognolo si aggiunse poi altro cloridrato di idrossilammina (gr. 0,65) e altro Na_2CO_3 (gr. 0,50) e si scaldò per altre due ore.

Dopo aver svaporato poi a bagno maria tutto il solvente, restò come residuo una sostanza solida di colore bianco sporco che fu raccolta su filtro lavandola bene con acqua. La sostanza così ottenuta fu seccata e poi cristallizzata più volte dal benzolo. Si ebbe così una polvere cristallina bianca fusibile a 171°-172°.

Seccata a 100° dette all'analisi i seguenti risultati:

Grammi 0,2762 di sostanza dettero gr. 0,7110 di CO_2 e grammi 0,1414 di H_2O.

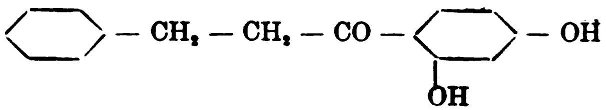
Grammi 0,2572 di sostanza dettero cc. 12 di N misurati a 20° e a 760,5 mm. Donde per cento:

Calcolato per $C_{15}H_{15}O_3N$: C 70,04; H 5,83; N 5,44.

Trovato: C 70,10; H 5,68; N 5,32.

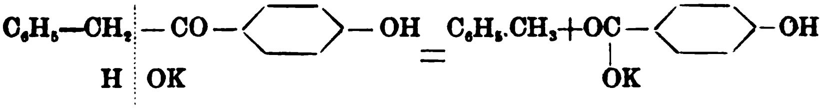
La sostanza si discioglie un poco nell'acqua bollente e si deposita per raffreddamento. Molto più facilmente si scioglie nell'alcool, nell'acido acetico e nel cloroformio.

Mentre con la preparazione degli eteri viene dunque dimostrata la natura fenica del prodotto di condensazione dell'acido idrocinnamico con la resorcina, la preparazione dell'ossima mette fuor di dubbio la sua natura chetonica, onde si può a questo prodotto attribuire la formola:



ammettendo che la condensazione avvenga in posizione orto ad uno degli ossidrili della resorcina e in posizione para all'altro, come avviene in molti casi analoghi. Volemmo però cercare di dimostrare direttamente che il radicale dell'acido idrocinnamico sta in posizione orto-para agli ossidrili. A questo scopo riscaldammo il nostro diossi-idrocalcone con soluzione concentratissima di KOH.

In condizioni simili, dalla p-ossi-desossibenzoina (ottenuta per condensazione dell'acido fenilacetico col fenolo) Weisl (1) ottenne toluene ed acido p-ossibenzoico.



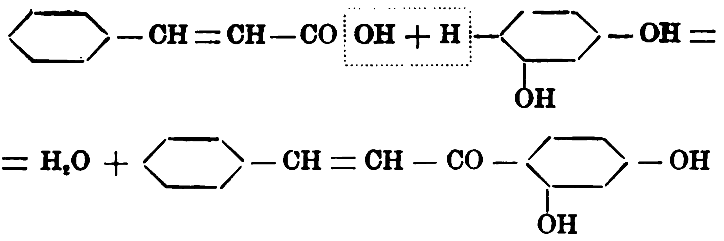
dimostrando così che la condensazione avviene in posizione para all'OH del fenolo.

Riscaldando per molte ore a ricadere il nostro diossi-idrocalcone con KOH al 70 %, ottenemmo però sempre la sostanza inalterata. Sembra che i diossi-chetoni derivati dalla resorcina siano molto più resistenti all'azione della potassa. Anche Finzi (2) cercò di decomporre in modo analogo la 2'-4'-diossi-desossibenzoina, ma anche scaldandola per tre ore a 180° in tubi chiusi, riottenne sempre la sostanza inalterata.

Nel caso del diossi-idrocalcone ci si sarebbe potuti anche aspettare che per azione della potassa avvenisse una scissione analoga a quella che nel caso della floretina, dà acido p-ossi-idrocinnamico e floroglucina, ma, come abbiamo detto sopra, il nostro diossi-idrocalcone rimane inalterato.

Per via analoga a quella con cui abbiamo preparato il 2'-4'-diossi-idrocalcone, abbiamo potuto ottenere anche il corrispondente *2'-4'-diossi-calcone* condensando l'acido cinnamico con la resorcina.

(1) Loc. cit.
(2) Loc. cit.



A questo scopo si riscalda una mescolanza diacido cinnamico (gr. 30), resorcina (gr. 20) e $ZnCl_2$ (gr. 20). La massa diviene rossa. Non bisogna protrarre il riscaldamento per più di 5-10 minuti e non si deve oltrepassare la temperatura di 140°-150°, altrimenti si forma in prevalenza una sostanza colorante rossa, analoga a quella che si ha condensando l'acido idrocinnamico con la resorcina.

Il prodotto della reazione si versa nell'acqua acidulata con HCl. Si deposita allora una sostanza pastosa rossa, che a poco a poca diventa dura e friabile. Si polverizza, si filtra, si lava ed infine si scioglie in una soluzione di KOH.

Facendo passare una corrente di CO_2 si deposita una mescolanza di 2'-4'-diossi-calcone e di sostanza colorante, che si separano per mezzo del benzolo, nel quale la sostanza colorante è completamente insolubile.

La soluzione benzenica del diossi-calcone, per aggiunta di ligroina lascia depositare una polvere cristallina bianco-giallognola che, cristallizzata di nuovo nell'acqua bollente, si ha in aghetti fusibili a 175°. La rendita è piccola. La sostanza, seccata a 100°, dette all'analisi i seguenti risultati:

Grammi 0,1518 di sostanza dettero gr. 0,4192 di CO_2 e grammi 0,0671 di H_2O. Donde per cento:

Calc. per $C_{15}H_{12}O_3$: C 75,00; H 5,00; trovato: C 75,31; H 4,91.

Questo 2'-4'-diossi-calcone non si è mai potuto ottenere col metodo generale di preparazione dei calconi, condensando cioè la benzaldeide col resacetofenone.

Sono noti invece alcuni dei suoi eteri, che Kostanecki ha preparati condensando la benzaldeide cogli eteri metilici o etilici del resacetofenone.

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

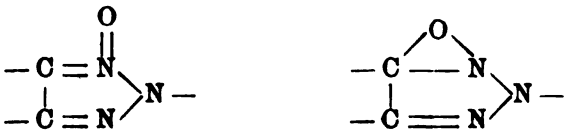
Sulla costituzione degli endossipirrodiazoli.

Nota di G. PONZIO.

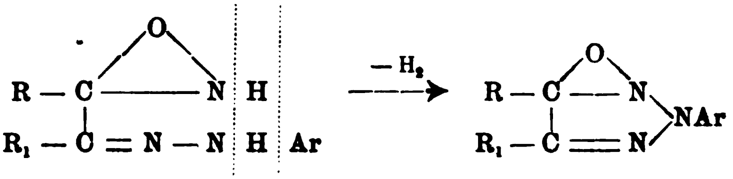
(*Giunta il 7 luglio 1908*).

In parecchi lavori che ho pubblicato negli anni 1898-901 (¹) ho studiato diffusamente l'ossidazione delle idrazossime degli α-dichetoni ed ho descritto numerosi corpi appartenenti ad una nuova classe di composti eterociclici che contengono due atomi di idrogeno in meno delle idrazossime primitive.

Delle due possibili strutture del nuovo nucleo



ho in quel tempo dato la preferenza alla seconda ed ho chiamato i nuovi composti *ossipirrodiazoli*, considerandoli come derivanti dalla forma tautomera delle idrazossime

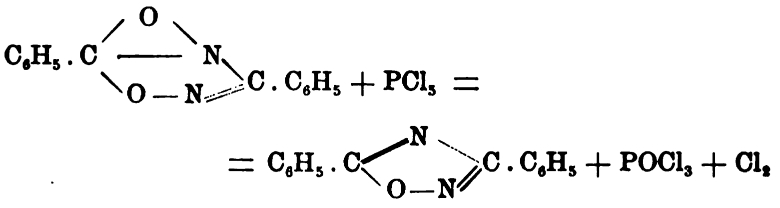


Sono ora in grado di fornire una prova dell'esattezza della mia supposizione, valendomi dei recenti studii di Wieland e Semper (²) i quali hanno potuto dimostrare che mentre i composti che contengono l'aggruppamento $>N=O$ (*ossidi*) non reagiscono col pentacloruro di fosforo; quelli invece che contengono il complesso $>C\overset{O}{—}N—$ si trasformano facilmente nei corrispondenti composti $>C=N—$. In altre parole, secondo detti chimici, il pentacloruro di fosforo serve a dimostrare la presenza di un atomo di ossigeno extranucleare (*a cavallo, sul ponte*), ed in realtà detto

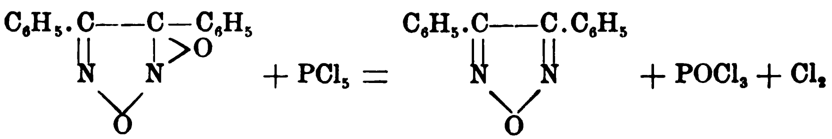
(¹) Gazz. chim. ital., *28*, I, 173 (1898); *29*, I, 277, 283, 349 (1899); *30*, II, 459 (1900); *31*, II, 413 (1901).

(²) Annalen, *358*, 36 (1908).

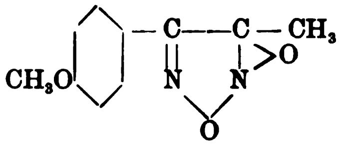
reattivo trasforma, p. es., la dibenzenilossiazossima in dibenzenilazossima ([1]).



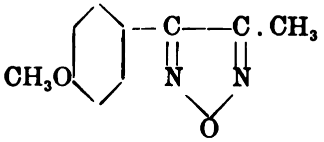
ed i furossani in furazani; p. es. il difenilfurossano in difenilfurazano ([2]):



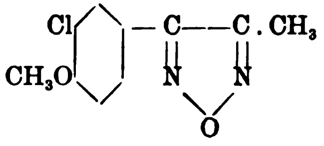
Non sempre però si osserva lo sviluppo dal cloro: nel caso dell'anisilmetilfurossano



una parte dell'anisilmetilfurazano, che in un primo tempo si forma in modo analogo al precedente,



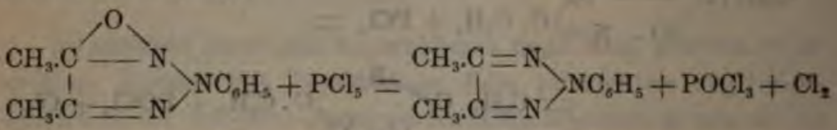
è successivamente trasformato dal cloro in cloroanisilmetilfurazano della seguente costituzione:



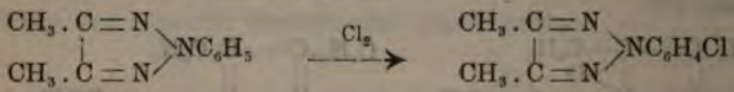
Orbene, anche gli ossipirrodiazoli, che, adottando la moderna espressione del Beilstein, chiamerò io pure *endossipirrodiazoli*,

([1]) Berichte, *40*, 1667 (1907).
([2]) Annalen, *358*, 54 (1908).

reagiscono con pentacloruro di fosforo in modo del tutto simile ai furossani, trasformandosi in pirrodiazoli (*osotriazoli* di Pechmann); p. es. il dimetilfenilendossipirrodiazolo si trasforma in dimetilfenilosotriazolo



il quale poi parzialmente subisce una clorurazione, come nel caso sopra citato dell'anisilmetilfurazano



L'azione del pentacloruro di fosforo sugli endossipirrodiazoli è in definitiva la stessa di quella, che ho già altra volta studiato, dell'acido cloridrico a 150°: questo (ed in generale gli idracidi) agisce da riducente e da clorurante precisamente come il pentacloruro di fosforo, e dà luogo alla formazione di osotriazoli e dei loro p-alogenoderivati.

Azione del pentacloruro di fosforo sul dimetilfenilendossipirrodiazolo. — Scaldando in bagno d'olio gr. 2 di dimetilfenilendossipirrodiazolo (p. f. 92°) con gr. 1,5 di pentacloruro di fosforo, comincia verso 100° una reazione abbastanza viva, che si completa poi a 150° e che non è accompagnata da formazione alcuna di resine. Versando il prodotto della reazione in acqua e distillando col vapore si riesce a separare il dimetilfenilosotriazolo, facilmente volatile, dal dimetil-p-cloro-fenilosotriazolo. Quest'ultimo si riconosce al suo punto di fusione (151°-152°); il primo, che è liquido, si traforma nel suo mononitroderivato $(CH_3)_2(C_2N_3)C_6H_4.NO_2$ fusibile a 227° con sublimazione.

Gr. 0,1039 di sostanza fornirono cc. 24,2 di azoto ($H_0 = 738,02$ $t = 25°$), ossia gr. 0,026745. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{10}H_{10}N_4O_2$: Azoto 25,68; trovato: Azoto 25,74.

Torino, Istituto Chimico della R. Università, luglio 1908.

Direttore responsabile
Prof. **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Italia, via Ripetta, 39

FIG. 1.

FIG. 2.

FIG. 3.

FIG. 4.

FIG. 5.

FIG. 6.

Fig. 9.

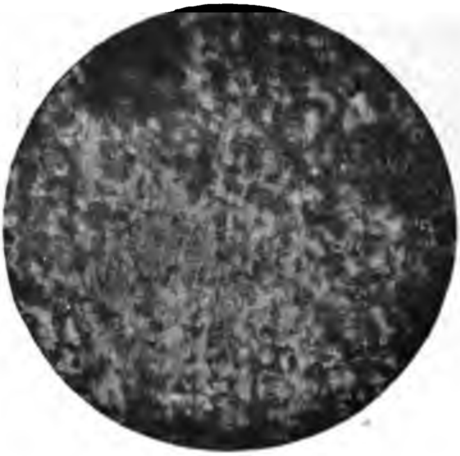


Fig. 12.

Fig. 8.

Fig. 11.

Fig. 7.

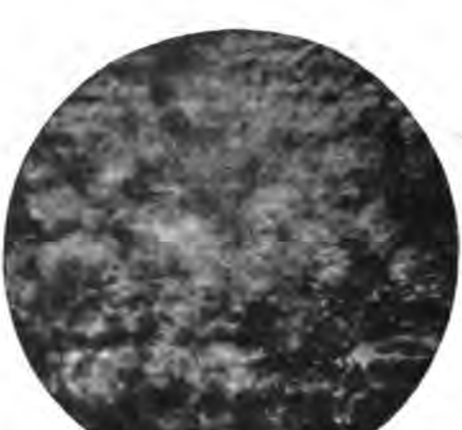


Fig. 10.

Fig. 13.

Fig. 14.

Fig. 15.

Fig. 16.

Fig. 17.

Fig. 18.

PATERNÒ e F. TRAETTA-MOSCA: **Sulla struttura micrografica delle balistiti.** TAV. VII

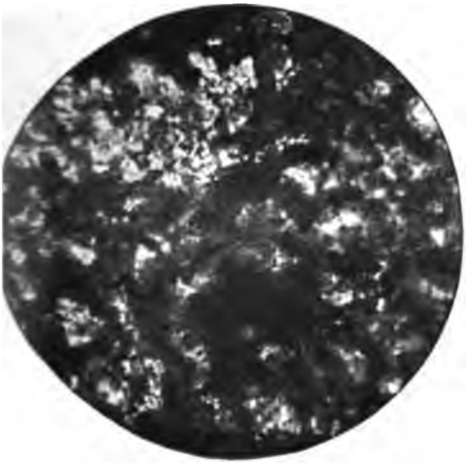


FIG. 39.

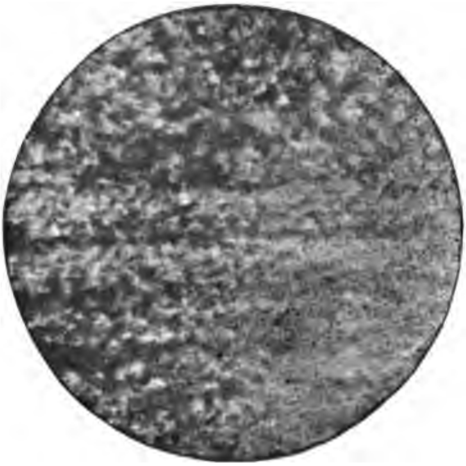


FIG. 42.

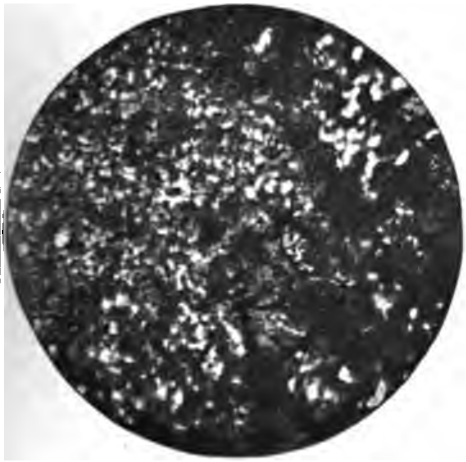


FIG. 38.

FIG. 41.

FIG. 37.

FIG. 40.

I polifosfati.

Nota di N. PARRAVANO e G. CALCAGNI.

(Giunta il 9 giugno 1908).

Fleitmann e Henneberg (1) nel 1848, proseguendo gli studî di Graham sugli acidi del fosforo, allo schema ben noto dato da questi per rappresentare la proprietà dell'anidride fosforica di combinarsi con l'acqua in diverse proporzioni, ne sostituirono un altro, in cui figurano sei molecole di acqua che si combinano con quantità successivamente crescenti di anidride:

$$6H_2O + 2P_2O_5 = H_{12}P_4O_{16} = 4H_3PO_4$$
$$6H_2O + 3P_2O_5 = H_{12}P_6O_{21} = 3H_4P_2O_7$$
$$6H_2O + 4P_2O_5 = H_{12}P_8O_{26} = 2H_6P_4O_{13}$$
$$6H_2O + 5P_2O_5 = H_{12}P_{10}O_{31}$$
$$6H_2O + 6P_2O_5 = H_{12}P_{12}O_{36} = 12HPO_3 .$$

Essi interposero perciò fra l'acido pirofosforico e il metafosforico due nuovi acidi, uno a quattro e uno a dieci atomi di fosforo nella molecola, i quali si possono considerare derivanti, come il pirofosforico, da più molecole di acido fosforico per eliminazione di acqua:

$$4H_3PO_4 - 3H_2O = H_6P_4O_{13}$$
$$10H_3PO_4 - 9H_2O = H_{12}P_{10}O_{31}$$

Per dare consistenza di realtà al nuovo schema, F. e H. si accinsero alla dimostrazione sperimentale dell'esistenza dei due nuovi acidi. Ed infatti riuscì ad essi di ottenere da una parte alcuni sali del tipo dell'acido tetrafosforico, e dall'altra un sale di argento insolubile della composizione di un decafosfato di argento.

Dopo F. e H., dei tetrafosfati si occuparono Gerhardt, che li ritenne sali doppi di pirofosfato neutro e acido, e Uelsmann (2), che ripreparò e analizzò i sali di sodio e di argento.

In seguito poco altro si è fatto sui polifosfati: Schwarz (3) e Stange (4) hanno preparato altri sali riferibili ad un altro acido

(1) Lieb. Ann., *65*, 324.
(2) Lieb. Ann., *118*, 99 (1865).
(3) Z. f. An., *9*, 249 (1895).
(4) Z. f. An., *12*, 444 (1896).

polifesforico, l'acido trifosforico $H_5P_3O_{10}$, e recentemente uno di noi (¹) ha reso nota l'analisi di un polifosfato di sodio corrispondente al penultimo termine della serie di F. e H.

Come si vede, sono poche le notizie intorno a questi composti. Non si sa quanti ne esistono, e quindi, volendoli riferire, come oggi si fa, ad acidi fosforici condensati, non si sa fino a che punto si spinge la complessità dei prodotti di condensazione dell'acido fosforico, perchè, oltre i ricordati tri-, tetra- e decafosfati, Schwarz ad es. accenna alla possibile esistenza di un altro composto $9Na_2O.5P_2O_5$. E d'altra parte neppure si conosce la natura vera di questi sali. Gli autori che li hanno ottenuti li hanno considerati sali degli acidi tri- e tetrafosforici; ma non si può dire che ne abbiano dato la dimostrazione. Il tetrafosfato di sodio, secondo F. e H., ha per caratteristiche la insolubilità del sale di magnesio che lo differenzia dal metafosfato, e la solubilità del sale di argento che lo distingue dal pirofosfato. Ora, la prima asserzione si basa sopra una sola analisi del solo magnesio in un sale che nel precipitare a somiglianza di quel che fanno molti prodotti simili, trascina forse con sè del sale di sodio; la seconda affermazione è errata, perchè non è vero che il pirofosfato di argento sia insolubile in eccesso di pirofosfato di sodio. Per l'acido trifosforico poi lo stesso Stange, dopo aver descritto numerosi sali riferibili a questo acido, alla fine del suo lavoro si vede obbligato a riconoscere che nè i sali amorfi nè quelli cristallizzati preparati da lui e da Schwarz ne provano l'esistenza; e per trovare questa prova è costretto ad andare in cerca di altri fatti che in verità non sono più evidenti di quelli che egli non ritiene dimostrativi.

Sono adunque molto manchevoli le nostre conoscenze su questa categoria di composti, e causa ne sono in parte anche le difficoltà che si incontrano a studiarli: difficoltà analitiche, perchè leggiere differenze nella composizione dei sali — soprattutto possibili in composti che come questi cristallizzano male nel seno di liquidi molto densi — rendono molto difficile distinguere se si ha a che fare con impurezze di metafosfato, oppure con un miscuglio di diversi fosfati; difficoltà di interpetrazione dei risultati per la tendenza che sia il pirofosfato, sia le diverse forme polimere del metafosfato hanno a dare sali doppi.

(¹) Rend. Soc. Chim. di Roma, anno V, 32.

Noi abbiamo creduto perciò interessante eseguire sui polifosfati delle esperienze con criteri diversi da quelli seguiti finora.

I polifosfati si possono considerare derivati dall'unione di pirofosfato con metafosfato; così per i sali di sodio si ha:

$$Na_4P_2O_7 + NaPO_3 = Na_5P_3O_{10}$$
$$Na_4P_2O_7 + 2NaPO_3 = Na_6P_4O_{13}$$
$$Na_4P_2O_7 + 8NaPO_3 = Na_{12}P_{10}O_{31}.$$

E infatti fondendo assieme pirofosfato e metafosfato di sodio in diverse proporzioni si sono ottenuti i vari tipi di polifosfati. Perciò si può determinare quali e quanti sono i prodotti derivanti dall'unione dei pirofosfati con i metafosfati studiando il diagramma di stato di queste coppie di sali a mezzo dell'analisi termica (1).

I risultati che dà l'analisi termica hanno in genere valore probante quando sono positivi, perchè le condizioni di formazione di un composto possono essere diverse da quelle nelle quali si studiano le curve di raffreddamento dei miscugli. Ma nel caso dei polifosfati l'analisi termica si presentava come un mezzo d'indagine che avrebbe dovuto portare senz'altro a risultati di evidenza indubbia, perchè le condizioni di formazione dei polifosfati sono precisamente quelle in cui si compie l'analisi termica, e quindi tutti i possibili prodotti di condensazione avrebbero dovuto rivelarsi.

Noi abbiamo studiato perciò i diagrammi di fusione dei sistemi $KPO_3 — K_4P_2O_7$ e $NaPO_3 — Na_4P_2O_7$. Abbiamo dato la precedenza ai sali di potassio, perchè sono entrambi ben cristallizzati ed hanno punti di fusione netti.

I sali adoperati erano della fabbrica Kahlbaum.

Abbiamo impiegato sempre 50 grammi di miscuglio che abbiamo polverizzato finemente, intimamente mescolato e fuso in crogiuolo di platino in un forno elettrico Heraeus a resistenza di platino. I miscugli sono stati scaldati tutti a 1100°-1200°, cioè a una temperatura quasi sempre notevolmente superiore a quella di fusione completa, e sono stati mantenuti a lungo a queste temperature elevate prima di essere messi a raffreddare. Il raffreddamento si è fatto compiere nello stesso forno, chiudendone bene

(1) Tammann, Z. f. An., Ch. *37*, 303 (1903); *45*, 24 (1905); *47*, 298 (1905) Plato, Z. f. Phys. Ch. *55*, 727 (1906); *58*, 350 (1907).

anche l'apertura superiore in maniera da evitare ogni corrente d'aria.

Per la misura delle temperature ci siamo serviti di un termoelemento Pt — Pt + Rh della casa Heraeus. Il termoelemento era immerso nella massa fusa difeso da un tubo di porcellana Marquardt: i due fili del termoelemento erano separati fra loro da un sottile tubo di materiale refrattario. Le estremità del termoelemento per mezzo di serrafili erano congiunte con grossi fili di rame che portavano a un galvanometro Siemens, e le congiunzioni del termoelemento con i fili di rame erano mantenute costantemente a 0° nel ghiaccio.

Le temperature le abbiamo lette di 10° in 10° sulla scala del galvanomentro, e poi le abbiamo corrette determinando i punti di fusione del rame e dell'alluminio.

I risultati ottenuti sono riassunti nella tabella seguente:

KPO_3 % in peso	$K_4P_2O_7$ % in peso	Temperatura dell'inizio della cristallizzazione	Temperatura eutettica	Tempo di fermata eutettica in secondi
100	0	823°	—	—
98	2	798	—	—
92	8	784	—	—
90	10	778	—	—
88	12	771	—	—
79	21	731	—	—
76	24	718	—	—
75	25	708	—	—
74	26	702	—	—
72	28	694	—	—
70	30	683	580°	160
64	36	655	603	260
62	38	643	615	320
59	41	—	615	400
56	44	—	615	500
54	46	—	615	460
50	50	—	615	380
48	52	680	615	340
46	54	703	618	300
44	56	717	620	260
42	58	728	615	240
40	60	752	615	220
36	64	739	620	180
26	74	898	614	60
20	80	951	610	20
15	85	993	—	—
10	90	1034	—	—
0	100	1092	—	—

Questa tabella ci permette di costruire il seguente diagramma (fig. 1).

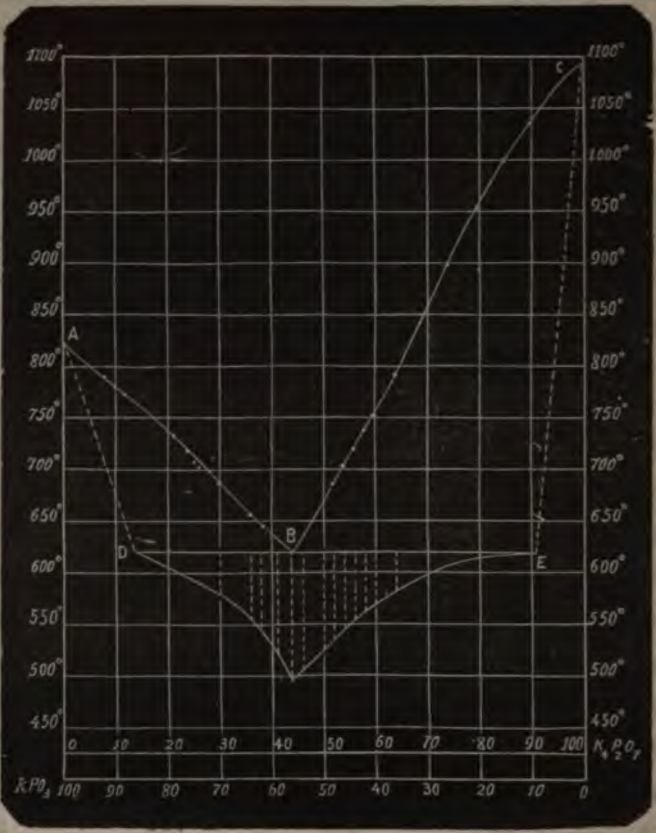


Fig. 1.

Il diagramma è quello di due sostanze che danno cristalli misti con una lacuna di miscibilità che si estende dalla concentrazione dell'87 a quella del 9 % di metafosfato. Le curve AB e BC danno la composizione delle soluzioni liquide, dalle quali alla temperature delle ordinate corrispondenti si inizia la separazione di soluzione solida. Le curve AD e CE, che abbiamo tratteggiate sul diagramma e che dovrebbero dare la composizione delle soluzioni solide in equilibrio con le liquide indicate da AB e BC, non le abbiamo potute determinare, perchè la velocità di cristallizzazione dei miscugli è piccola, e perciò sulle curve di raffreddamento scompaiono i punti di gomito corrispondenti alla solidificazione completa

L'inizio della solidificazione, e anche la cristallizzazione eutettica si compiono spesso con sopraraffreddamento: agitando vivamente le masse fuse si riesce però ad eliminare questo inconveniente. L'agitazione noi l'abbiamo proseguita sino a che l'agitatore non poteva più muoversi nella massa quasi tutta solidificata.

I tempi di fermata eutettica sono riportati sull'orizzontale eutettica: le concentrazioni dei cristalli misti saturi D ed E si stabiscono così essere rispettivamente dell'87 % e del 9 % di metafosfato.

Come si vede adunque, contrariamente alle nostre aspettative, il diagramma non rivela l'esistenza di composti fra KHO_3 e $K_4P_2O_7$: il trifosfato corrisponderebbe a una concentrazione del 26,33 %, e il tetrafosfato del 41,68 % di KPO_3. A queste concentrazioni, come alle altre, nulla di notevole comparisce che possa far qui sospettare la formazione di composti.

Siccome polifosfati di potassio finora non sono stati ottenuti, ma sono invece sali di sodio quelli preparati dai diversi autori, abbiamo voluto studiare anche il diagramma di stato di $NaPO_3$ — $Na_4P_2O_7$.

Qui però si presenta un inconveniente. Il metafosfato di sodio, quella varietà che si ottiene scaldando tutte le altre fino a fusione, è una massa vetrosa. Perciò tutti i miscugli che contengono una quantità notevole di metafosfato hanno pure essi l'aspetto di masse vetrose, e non possono prendersi in considerazione, perchè presentano fermate irregolari a temperature che variano in un intervallo di cento e più gradi. Per queste ragioni riportiamo qui solo i dati che si riferiscono alla separazione primaria di pirofosfato dai miscugli fusi.

$NaPO_3$ % in peso	$Na_4P_2O_7$ % in peso	Temperatura dell'inizio della cristallizzazione	Temperatura eutettica	Tempo di fermata eutettica in secondi
44	56	—	595°	110"
50	50	—	612	150
56	44	682°	612	130
64	36	768	612	105
70	30	839	—	—
80	20	921	—	—
90	10	962	—	—
100	0	988	—	—

Con questi dati si costituisce il diagramma seguente (fig. 2).

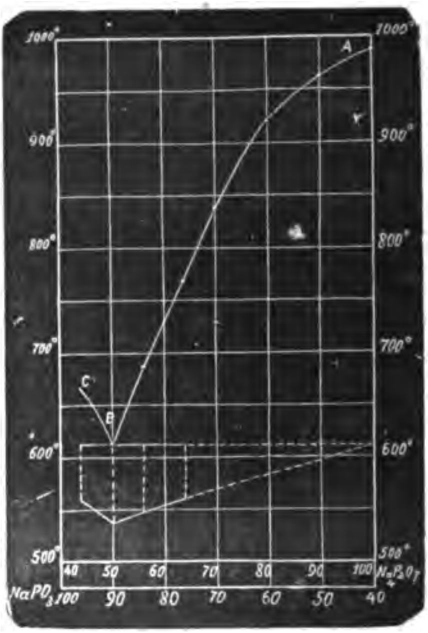


FIG. 2.

Il dispositivo sperimentale adoperato per i sali di sodio era lo stesso che per i sali di potassio: l'unica differenza era che te-

nevamo la pinza termoelettrica immersa direttamente nel miscuglio fuso non difesa dal tubo esterno di porcellana.

Come si vede, il diagramma di $NaPO_3$ — $Na_4P_2O_7$ è perfettamente simile a quello dei corrispondenti sali di potassio, nel senso che neppure qui si rivela la formazione di composti.

Come possiamo ora mettere d'accordo questi risultati con l'esistenza certamente reale ed innegabile dei così detti polifosfati?

I risultati dell'analisi termica, lo abbiamo già detto e lo ripetiamo, hanno valore decisivo solo quando sono positivi. Quando sono negativi, essi possono non aver valore dimostrativo soprattutto per due ragioni: perchè le condizioni di formazione dei composti possono non essere quelle in cui si compie l'analisi termica, e perchè nelle masse fuse congelantisi possono stabilirsi tenaci equilibri metastabili che si allontanano solo difficilmente.

Ma le condizioni di formazione dei polifosfati sono indiscutibilmente quelle in cui si svolge l'analisi termica. Potrebbe solo farsi la questione della temperatura a cui sono stati scaldati i miscugli prima di determinarne le curve di raffreddamento, nella supposizione che qui si verifichino fenomeni simili a quelli osservati nelle leghe di alluminio e antimonio, nelle quali si è trovato (¹) che il separarsi o no di composti dipende dalla temperatura a cui sono stati scaldati i miscugli prima di raffreddarli; ma i diversi autori che hanno preparato i polifosfati si sono serviti della soffieria per fondere quantità piuttosto notevoli di miscugli, e quindi è certo che essi non possono avere oltrepassato le temperature da noi raggiunte col forno elettrico.

L'altra supposizione che può tirarsi in campo, come abbiamo detto, è che nelle masse dei polifosfati si stabiliscano equilibri metastabili, che nelle condizioni delle esperienze non si riesca ad allontanare. Treitschke (²) ha trovato nelle leghe di antimonio e cadmio che, se si lasciano raffreddare senza agitare i miscugli che si trovano in un certo intervallo di concentrazione, la curva di fusione assume un dato aspetto, mentre se si agita e al momento opportuno si semina un po' di polvere della stessa lega, la solidificazione incomincia a temperature superiori a quelle di

(¹) Tammann, Z. f. An. Ch., *48*, 53 (1906).
(²) Z. f. An. Ch. *50*, 217 (1906).

prima, dai miscugli cristallizza un nuovo composto, e la curva di fusione assume un andamento diverso. In queste leghe perciò si incontrano equilibri metastabili che si allontanano agitando e seminando cristalli.

Nel caso nostro potrebbe similmente trattarsi di equilibri metastabili, che però non si riesca ad eliminare nelle condizioni sperimentali da noi realizzate.

Questo può essere; però oltre le esperienze qui riportate eseguite col forno Heraeus, ne abbiamo fatte numerose altre, più di cento in totale, adoperando non 50 ma 100 grammi di miscuglio che fondevamo in forno Perrot, abbiamo lasciato raffreddare i miscugli rapidamente e lentissimamente, abbiamo agitato vivamente le masse fuse fino a che l'agitatore non si poteva più muovere nel miscuglio quasi tutto solidificato, abbiamo studiato molte delle curve fino a 200° e anche a 150°, e mai nessuna irregolarità ci si è presentata la quale accennasse all'esistenza di fenomeni diversi da quelli che osservavamo. Trattandosi di equilibri metastabili, con un numero di esperienze così rilevante, qualche indizio della loro esistenza si sarebbe dovuto avere.

Nel caso dei sali di sodio, abbiamo fatto anche più. Abbiamo preparato il trifosfato e il tetrafosfato di sodio, e nei miscugli di concentrazione opportuna al momento giusto abbiamo seminato cristalli di tri- e di tetrafosfato. I risultati così avuti non sono stati diversi dai precedenti: questa semina non ha alterato la forma delle curve di raffreddamento.

Se perciò per tutte queste ragioni, senza voler escludere la possibilità che i polifosfati non si siano rivelati in questi diagrammi per tenaci stati metastabili, si vogliono interpretare in senso dimostrativo i risultati di queste esperienze, ecco quel che si può concludere: una volta che i polifosfati si ottengono da soluzioni acquose, mentre non esistono nelle masse ottenute fondendo assieme pirofosfato e metafosfato, bisogna ritenere che alla formazione di essi sia necessaria la presenza dell'acqua; essi non possono perciò riferirsi senz'altro agli acidi $H_5P_3O_{10}$ e $H_6P_4O_{13}$, dell'esistenza dei quali ancora manca, secondo noi, una valida dimostrazione.

Roma, Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

Fosfati acidi.

Nota di N. PARRAVANO e A. MIELI.

(*Giunta il 9 giugno 1908*).

Alcuni fosfati hanno la proprietà di combinarsi con l'acido fosforico per dar luogo alla formazione di sali ultra acidi, di composti cioè i quali contengono una quantità di acido fosforico maggiore di quella che comunemente si trova nei fosfati.

Per primo Rammelsberg ([1]) ha descritto un sale di litio di questa specie $LiH_2PO_4.H_3PO_4 + aq$. In seguito Filhol e Senderens ([2]) hanno preparato un fosfato $Na_3PO_4.H_3PO_4.3H_2O$, e Staudenmayer ([3]) ha descritto i sali di potassio e di sodio corrispondenti al sale di litio ottenuto da Rammelsberg.

Come l'acido fosforico anche altri acidi organici e inorganici hanno la proprietà di unirsi ai loro sali: così gli acidi formico, acetico, ossalico, fluoridrico, iodico, nitrico, solforico, selenioso, possono tutti dare composti che per una molecola di sale ne contengono e seconda dei casi una, due, ed anche tre di acido.

Questa classe di composti fino ad ora era stata poco presa in considerazione, e solo negli ultimi tempi si è rivolta l'attenzione su di essi, in maniera che oggi possediamo un discreto numero di lavori che ne hanno chiarito molto la natura ([4]).

È stata fino ad ora opinione diffusa tra i più quella che considerava questi sali come combinazioni di una grande instabilità, capaci di esistere allo stato solido e non in soluzione.

Oggi invece non si riconosce alcuna differenza sostanziale fra questi e i veri sali complessi stabili in soluzione, come non se ne riconose fra i sali doppi e i sali complessi. I sali acidi, sia quelli che risultano dalla saturazione incompleta degli acidi polibasici, sia quelli che si formano per unione dei sali neutri od acidi con altre molecole di acido, formano una classe unica di composti differenziati solo dal diverso grado di complessità che presentano in

([1]) Pogg. Ann. *16*, 694 (1882).
([2]) C. R. *93*, 388, (1892).
([3]) Z. f. An. Ch. *5*, 383 (1894).
([4]) Per la la letteratura v. in Koppel e Blumenthal, *Gleichgewichte im System* K_2O — CrO_3 — H_2O. Z. f. An. Ch. *53*, 228 (1907).

soluzione. Così accanto a quelli che si scompongono appena in contatto dell'acqua se ne trovano numerosi altri che hanno una notevole stabilità in presenza di essa: $NaHSO_4$ con l'acqua si scompone, e nella soluzione compaiono H-ioni dovuti alla presenza dell'acido solforico, mentre Na_2HPO_4 si scinde in $2Na^{\cdot}$ e $HPO_4^{''}$; $KNO_3.HNO_3$ si altera appena a contatto con piccole quantità di acqua, mentre $KNO_3 . 2HNO_3$ si scioglie in poca acqua senza scomporsi, e solo per ulteriore aggiunta di questa si decompone.

Oggi si sa pure che quando un sale si può unire all'acido rispettivo in diverse proporzioni per dare origine a diversi sali ultra aicdi, i rapporti di formazione e di scomposizione sono per questi gli stessi che per gli idrati e i sali doppi, perchè, astraendo dalla temperatura, dipende dalle quantità dei componenti se dalla soluzione si separa il sale neutro o un sale più o meno acido.

Noi siamo perciò attualmente abbastanza informati sulla natura di questi composti, e certo appare degno di interesse di venire completando le nostre conoscenze sopra di essi.

Per questi ragioni ci è sembrato opportuno studiare alcuni sali ultra acidi ai quali dà origine l'acido fosforico.

A questo scopo abbiamo preparato i tre fosfati $NaH_2PO_4.H_3PO_4$, $KH_2PO_4.H_3PO_4$, $(NH_4)H_2PO_4.H_3PO_4$, i due primi già ottenuti da Staudenmayer, il terzo ottenuto e analizzato da noi: e di questi tre sali abbiamo fatto uno studio completo, determinandone la solubilità in acido fosforico e il comportamento rispetto all'acqua.

Sale di sodio.

Lo abbiamo preparato mescolando quantità equimolecolari di fosfato monosodico e acido fosforico, concentrando fino a consistenza sciropposa, e lasciando in riposo. A poco a poco cristallizza il sale di sodio. Esso però in genere si separa con una certa difficoltà, essendo difficile il provocare una buona cristallizzazione. Quando il liquido è troppo concentrato col raffreddamento si rapprende in un vetro trasparente, e allora occorre addizionarlo di un po' di acqua e tornarlo a fondere per farlo cristallizzare.

Il sale si presenta in forma di aghi allungati, oppure in prismetti piccoli, splendenti, riuniti a rosetta. È molto deliquescente.

All'analisi ha dato questi risultati:

P_2O_5	65,37
Na_2O	14,41

i quali portano alla formola $NaH_2PO_4.H_3PO_4$ già stabilita da Staudenmayer e per la quale si calcola $P_2O_5 = 65,12$, e $Na_2O = 14,23$.

Quando viene riscaldato, si conserva inalterato fino a 126°,5 ± 0,5. A questa temperatura fonde interamente in un liquido omogeneo.

Per determinarne la solubilità in acido fosforico abbiamo dovuto prepararci dell'acido fosforico perfettamente anidro, e questo, a dir la verità, non è compito molto facile se si seguono le prescrizioni che ordinariamente si trovano riportate nei trattati.

Generalmente, per privare dell'acqua l'acido fosforico si consiglia di scaldarlo a lungo in stufa a 150° e non oltre. A questo modo però noi ci siamo assicurati che non si riesce ad avere acido fosforico privo di acqua; è opportuno invece riscaldare fra 150° e 160°, fino a che si inizia la formazione di acido pirofosforico. Si fa cristallizzare in parte lo sciroppo che si ottiene, si succhia alla pompa la massa cristallina, e questa si conserva nel vuoto sopra anidride fosforica. A questo modo noi abbiamo ottenuto un acido perfettamente esente di acido pirofosforico, e che fonde a 40°,6.

Berthelot aveva trovato come punto di fusione 41°,75 (1), Thomsen 38°,6 (2), e Rosenheim (3) il valore certo troppo basso di 35°. Queste differenze sono naturalmente dovute alla presenza di acqua, la quale anche in piccola quantità abbassa notevolmente il punto di fusione dell'acido fosforico.

Con l'acido fosforico a punto di fusione 40°,6 da noi preparato abbiamo eseguito le determinazioni di solubilità, mettendo assieme acido e sale in quantità esattamente pesate dentro tubetti di vetro che chiudevamo alla lampada. Questi tubetti prima li scaldavamo per fonderne il contenuto e avere così un miscuglio omogeneo; poi li raffreddavamo per far di nuovo solidificare il miscuglio, e quindi li mettevamo ad agitare in un bagno di acqua o di soluzione di cloruro di magnesio. Il bagno veniva scaldato lentissi-

(1) Ann. Chim. Phys. (5) *14*, 441.
(2) Abegg's Handbuch, III B., 3 Teil, pag. 439.
(3) Berichte, *39*, 2840 (1906).

mamente: come temperatura di equilibrio si assumeva quella a cui scompariva l'ultima traccia di solido.

Abbiamo ottenuto così i dati riportati nella tabella seguente:

$NaH_2PO_4 . H_3PO_4$ °/₀ in peso	NaH_2PO_4 °/₀ in peso	Temperature di saturazione
52,72	29,02	98,5°
69,59	38,31	111,0
77,55	42,69	119,0
81,71	44,98	122,0
87,20	48,01	123,0

Questo fosfato di sodio è stabile in presenza di una certa quantità di acqua, e solo con quantità maggiori di essa si scompone.

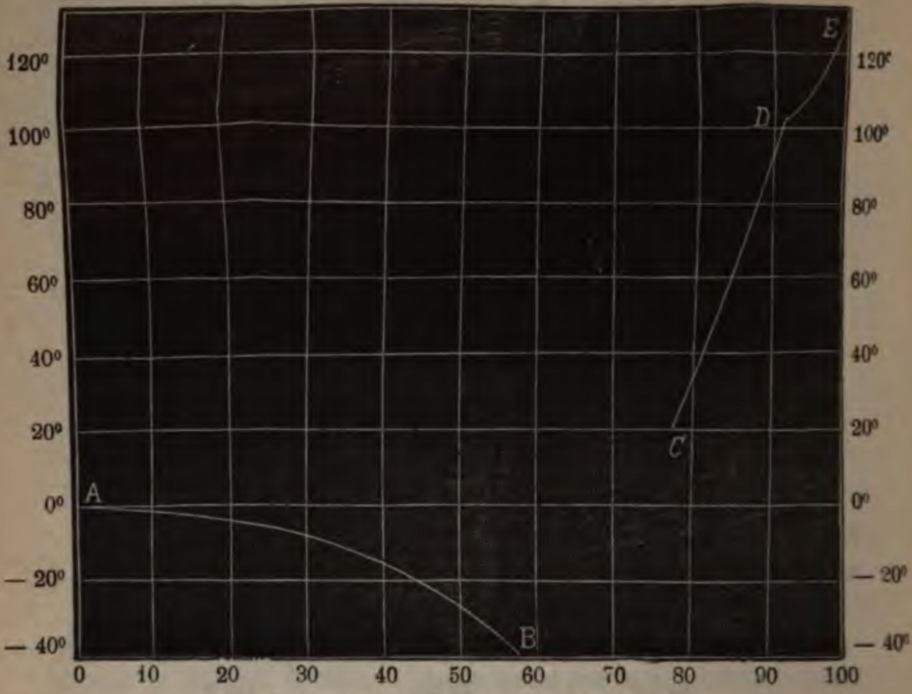
Per studiare il comportamento di fronte all'acqua tanto di questo sale, quanto di quelli di potassio e di ammonio di cui parleremo in seguito, abbiamo operato come per le solubilità in acido fosforico. Le temperature di equilibrio si sono stabilite a questo modo: si scaldava fino a che qualche traccia di solido rimaneva ancora indisciolta, e si notava la temperatura; raggiunto questo punto, s'incominciava ad abbassare la temperatura del bagno, e, sempre agitando, si notava il punto in cui i cristallini del solido incominciavano a crescere. Come temperatura di saturazione si assumeva la media tra queste due temperature limiti.

Nei casi nei quali la cristallizzazione non tornava a compiersi facilmente per raffreddamento, abbiamo assunto come temperatura di equilibrio quella a cui sparivano le ultime porzioni di sostanza solida. Naturalmente in questi casi si procedeva con lentezza massima nel riscaldamento appunto in vicinanza della temperatura di equilibrio.

Le temperature corrispondenti a separazione di ghiaccio sono state determinate col metodo crioscopico ordinario.

$NaH_2PO_4 . H_3PO_4$ °/₀ in peso	$NaH_2PO_4 . H_3PO_4$ °/₀ in molecole	Temperature di saturazione
0	0	0°
20,77	1,81	— 5,7
26,92	2,95	— 7,9
34,15	4,11	— 11,4
56,66	9,75	circa — 38
70,52	16,50	—
80,46	25,39	34,0
81,82	27,11	41,0
83,68	29,75	51,7
87,48	36,62	79,7
88,65	39,22	85,0
91,47	46,98	101,7
92,67	51,09	104,5
95,79	65,28	110,0
95,86	65,68	110,7
97,99	80,12	119,0
100,00	100,00	126,5

Questi numeri ci permettono di costruire il seguente diagramma.



$NaH_2PO_4 . H_3PO_4$ °/₀ di soluzione

L'ascissa dà le concentrazioni in sale $NaH_2PO_4.H_3PO_4$ per cento grammi di soluzione, e l'ordinata dà le temperature di equilibrio.

Le temperature di equilibrio qui prese in considerazione si riferiscono a soluzioni acquose contenenti NaH_2PO_4 e H_3PO_4 in quantità equimolecolare, perchè noi abbiamo determinato le temperature a cui sparisce la fase solida in miscugli di sale NaH_2PO_4. H_3PO_4 e acqua.

Come si vede, compaiono nel diagramma tre curve distinte: AB lungo la quale si separa ghiaccio, CD che corrisponde alla separazione di NaH_2PO_4, e DE che corrisponde a $NaH_2PO_4.H_3PO_4$ come fase solida. Della esistenza di quest'ultimo come fase solida lungo DE ci siamo assicurati con l'esame diretto del solido che è in equilibrio con le soluzioni a quelle concentrazioni.

Il punto d'incontro della CD con la AB non fu potuto trovare sperimentalmente, perchè al di sotto delle temperature indicate nel diagramma le soluzioni si rapprendono in un vetro trasparente senza alcun accenno a cristallizzare.

Sale di potassio.

È stato preparato nella stessa maniera del sale di sodio. Qualche volta dal liquido denso si separano cristalli di KH_2PO_4 facilmente riconoscibili dalla forma cristallina; ma più spesso cristallizza lentamente $KH_2PO_4.H_3PO_4$ in aghi lunghissimi perfettamente simili a quelli del sale di sodio. Anche esso entra subito in deliquescenza all'aria. All'analisi ha dato:

P_2O_5	60,44
K_2O	20,38

Questi dati portano alla formola $KH_2PO_4.H_3PO_4$, pure essa stabilita già da Staudenmayer, per la quale si calcola $P_2O_5 = 60,64$ e $K_2O = 20,13$ %.

Per questo sale Staudenmayer dà 127° come punto di fusione. Noi invece abbiamo osservato che a 127°,5 il sale subisce solo una fusione parziale: si forma un liquido che è una soluzione di KH_2PO_4 in H_3PO_4 e resta solido un po' di KH_2PO_4. La trasformazione può rappresentarsi a questo modo:

$$x[KH_2PO_4 . H_3PO_4] \rightleftarrows [xH_3PO_4 + yKH_2PO_4] + [x - y]KH_2PO_4$$

Continuando a scaldare, a 139° il KH_2PO_4 scompare tutto per completa soluzione e si ottiene un liquido limpido.

Come per il sale di sodio, anche per questo di potassio abbiamo stabilito una serie di temperature di saturazione in miscugli di sale e di acido fosforico.

$KH_2PO_4 . H_3PO_4$ % in peso	KH_2PO_4 % in peso	Temperature di saturazione
18,17	10,56	38°,5
58,42	33,97	84,0
77,53	45,08	110,0
89,26	51,90	126,5

Il comportamento di questo sale rispetto all'acqua è stato studiato allo stesso modo che per il sale di sodio. Ecco le temperature

di equiliqrio per una serie di soluzioni che contengono tutte KH_2PO_4 e H_3PO_4 nello stesso rapporto.

$KH_2PO_4 . H_3PO_4$ °/₀ in peso	$KH_2PO_4 . H_3PO_4$ °/₀ in molecole	Temperature di saturazione
0	0	0°
3,337	0,27	— 0,6
8,284	0,69	— 1,7
12,13	1,05	— 2,5
20,50	1,94	— 5,7
29,43	3,11	— 6,7
36,98	4,32	— 9,2
45,80	6,10	circa 0
50,33	7,21	+ 10,9
68,44	14,30	65,2
72,43	16,81	78,0
77,60	21,05	87,5
85,88	31,86	105,5
92,18	47,57	120,0
95,73	63,31	134,5
96,10	65,47	135,0
98,85	88,88	137,5
100,00	100,00	139,0

La curva che si può costrurre con questi numeri si riferisce tutta a separazione di ghiaccio e di KH_2PO_4.

Sale di ammonio.

Staudenmayer aveva solo accennato alla possibile esistenza di un sale di ammonio simile a quelli di potassio e di sodio; e infatti

noi lo abbiamo ottenu o sciogliendo a caldo la quantità necessaria di $(NH_4)H_2PO_4$ in acido fosforico. Ha la forma di aghetti piccoli, splendenti, estremamente deliquescenti. Il sale preparato di recente è perciò sempre umido e dà all'analisi una quantità di P_2O_5 un po' inferiore al calcolato; solo dopo lunga dimora sopra l'anidride fosforica si riesce a togliergli tutta l'umidità e ad avere un sale perfettamente secco.

L'analisi di esso ci ha dato i seguenti risultati:

P_2O_5	66,27
$(NH_4)_2O$	12,15

Al sale spetta perciò una formola simile a quella dei sali di potassio e di sodio: $(NH_4)H_2PO_4.H_3PO_4$. per la quale si calcola $P_2O_5 = 66,65$ e $(NH_4)_2O = 12,25$ %.

Scaldando il sale da solo, fra 77° e 78° esso subisce una fusione parziale dando una soluzione di fosfato monoammonico in acido fosforico, mentre resta sul fondo il fosfato monoammonico solido La trasformazione che qui si compie, come nel caso del potassio, è rappresentata dall'equazione:

$$x[(NH_4)H_2PO_4 \,.\, H_3PO_4] \rightleftarrows [xH_3PO_4 + y(NH_4)H_2PO_4] + \\ + [x - y](NH_4)H_2PO_4$$

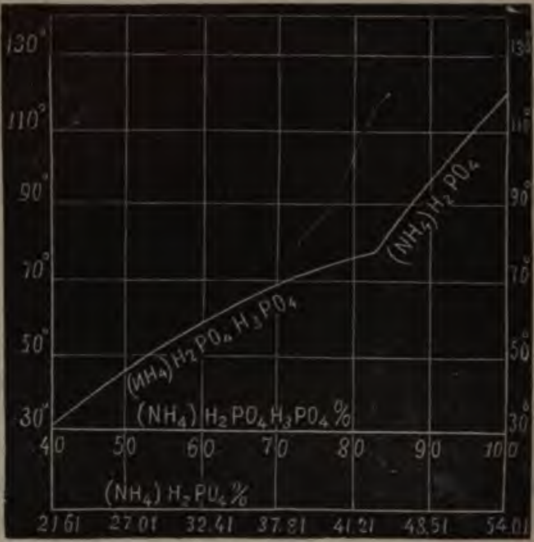
Elevando la temperatura la parte solida va man mano diminuendo finchè a 118° è tutto sciolto.

La solubilità in acido fosforico l'abbiamo determinata allo stesso modo che per i sali di sodio e di potassio.

Ecco i valori che abbiamo ottenuti:

$(NH_4)H_2PO_4 . H_3PO_4$ % in peso	$(NH_4)H_2PO_4$ % in peso	Temperature di saturazione
41,85	22,60	33°
46,94	25,35	43,1
53,54	28,91	50,2
69,73	37,67	67,9
82,63	44,63	77,5
84,69	45,74	80,5
89,06	48,10	91

Con questi numeri possiamo costruire la curva di solubilità del sale di NH_4 in acido fosforico.



Come si vede, la curva presenta due rami che si incontrano a 78°, il punto di trasformazione del sale. Lungo un ramo si separa $(NH_4)H_2PO_4.H_3PO$; lungo l'altro $(NH_4)H_2PO_4$.

Come per i sali di sodio e di potassio anche per questo di ammonio abbiamo determinato una serie di temperature di equilibrio per soluzioni che contengono acido e sale nello stesso rapporto.

$(NH_4)H_2PO_4.H_3PO_4$ % in peso	$(NH_4)H_2PO_4$ % in molecole	Temperature di saturazione
64,10	13,11	48°,5
74,07	19,47	66,2
84,48	31,53	92,5
86,38	34,91	97,0
92,58	51,34	109,8
95,80	65,87	112,8
100,00	100,00	118

Da questi numeri si rileva che a contatto dell'acqua il sale di ammonio si decompone rapidamente.

Roma, Laboratorio di Chimica Generale della R. Università

Sull'isomeria di struttura. Preparazione di seleniti asimmetrici.

Nota di L. MARINO.

(Giunta il 30 giugno 1908).

La teoria di Werner, estendendo il concetto di isomeria ai composti inorganici, permise di conoscere e classificare un numero non piccolo di isomeri, appartenenti per lo più a combinazioni molto complesse. Però dei vari tipi di isomeria (polimeria, stereoisomeria, isomeria di sali, di coordinazione, di idratazione) meno noto è senza dubbio quello riguardante l'isomeria di struttura, mentre probabilmente esso comprende quei casi più semplici che meglio potrebbero prestarsi allo studio delle trasposizioni molecolari.

Secondo il mio modo di vedere, la ragione per cui si è poco sviluppato un tale studio, deve ricercarsi nella erronea credenza che il prodotto di reazione sia per le combinazioni inorganiche indipendente dalla natura dei suoi componenti. Il solfato di bario, si dice ad es. ha la stessa composizione, e la stessa struttura sia che esso provenga dall'azione dell'anidride solforica sull'ossido di bario, sia da quella dell'anidride solforosa sul perossido, ossia mancherebbe nelle combinazioni inorganiche, come dice Van't Hoff (1), quella particolare rigidità che conserva al prodotto l'impronta della sua origine. Ora da quanto è detto in seguito risulterebbe che anche fra esse, come fra i composti organici, una certa dipendenza esista per cui è assai probabile che si debba solo alla insufficienza dei nostri metodi di indagine, alla difficoltà di fissarne le condizioni genetiche, se ci troviamo spesso nell'impossibilità di far risaltare le differenze dei singoli e nuovi individui chimici.

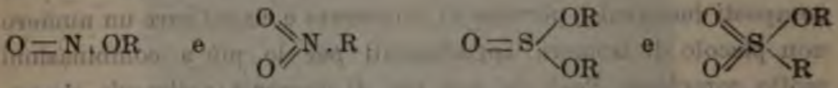
Per illustrare sperimentalmente questa mia osservazione ho iniziato una ricerca, di cui pubblico in questa memoria i primi risultati, confermanti finora le idee suesposte, nonchè un caso di isomeria assai degno di nota. Dai risultati ottenuti nello studio della reazione (2)

(1) Van t'Hoff, Vorles. über teor. und phys. chem, p. II, p. 79; Braunschweig, 1903.

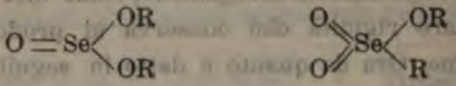
(2) Marino, Z. f. anorg. Chem, Bd *56* (1907), p. 234.

$$PbO_2 + SO_2 = PbSO_3 + O$$

e per le considerazioni allora esposte, deducevo che il solfito di piombo ottenuto doveva essere di struttura asimmetrica. Ora è noto come alcuni acidi semplici ad es. l'acido nitroso, l'acido solforoso, e forse anche l'acido fosforoso (¹) siano tautomeri, possano quindi dare derivati isomeri derivabili ad es. dalle seguenti formole di struttura:



Se però di queste sostanze si conoscono i rispettivi derivati alchilici, non è possibile preparare da essi sali metallici isomeri, che corrispondano ai rispettivi eteri, forse perchè, come dice Hantzsch (²) il metallo più fortemente positivo tende a trasformare energicamente l'acido tautomero nel senso dell'aggruppamento atomico più negativo. Ora se è vero quanto io affermavo per l'acido solforoso, anche per l'acido selenioso si dovrebbe giungere ad un selenito asimmetrico. E siccome coi metodi ordinari di preparazione i sali dell'acido selenioso hanno la struttura simmetrica, perchè danno origine ad uno e medesimo etere (³), noi dovremmo ottenere in questo caso derivati isomeri corrispondenti ad una formola tautomera (II)

(I)  (II)

Azione dell'acido selenioso sul biossido di piombo.

Facendo reagire l'acido selenioso sul PbO_2 si giunge ad un risultato diverso a seconda delle condizioni in cui si opera. Se l'acido è diluito la riduzione del biossido non ha luogo, neppure per prolungata ebollizione. Per concentrazioni medie la riduzione avviene rapidamente, ma il selenito che si ottiene è quello ordinario simmetrico con piccole quantità di seleniato. Per forti concentrazioni dell'acido si forma un miscuglio di selenito ordinario e di un sale giallo che si può aver puro nel modo più avanti

(¹) Hantzsch, Z. f. elektr. *8*, 484; V. anche Palazzo, Rend. Acc. Lincei 1908.
(²) Hantzsch, Berl. Ber, *35*, 2717 (1902).
(³) Michaelis und Landmann, Liebig Ann., *241*, 150; vedi anche Palazzo l. c.

descritto. La riduzione si eseguiva come nel caso dell'acido solforoso, in presenza di selenito acido di sodio, allo scopo di fissare man mano che si forma l'acido selenico. Il biossido si impiegava umido, giacchè quello secco reagisce solo lentissimamente e per fortissime concentrazioni. Per pesare con una certa esattezza la quantità di PbO_2, in modo da poter calcolare la quantità di SeO_2 il biossido si lasciava su carta da filtro finchè la massa era diventata appena umida. In una piccola quantità di essa fu determinata la quantità reale di PbO_2 nel modo solito e si pesaron subito le quantità da impiegarsi nei differenti saggi. L'anidride seleniosa venne sublimata due volte, dopo aver precedentemente allontanato le traccie di acido solforico mediante barite (1).

Le fasi della reazione si seguivano nel seguente modo: sciolta in una bevutina l'anidride seleniosa con pochi cc. di acqua, si aggiungeva poco alla volta tanto $Na_2CO_3 . 10H_2O$ da combinare la più gran parte di SeO_2 sotto forma di biselenito, poi il PbO_2 umido ed il tutto sempre agitando, si scaldava all'ebollizione fino a scomparsa del perossido bruno. (D'ordinario sono sufficienti 10-15 minuti). Il prodotto ottenuto (A) dopo raffreddamento si filtrava e nel filtrato (B) veniva dosato l'acido selenico. A questo scopo rendevo acido la soluzione con acido acetico e saturando con gas solfidrico eliminavo l'acido selenioso. Dopo filtrazione e dopo completo lavaggio del precipitato, il liquido fu fatto bollire, per scacciare l'acido acetico e solfidrico e poi trattato con acido cloridrico e ioduro potassico secondo le indicazioni date da Gooch e Peirce (2). Dalla quantità di selenio pesato si deduceva la quantità di acido selenico. Anche sul prodotto (A) si dosava l'acido selenico presente sotto forma di seleniato di piombo; esso veniva perciò bollito con soluzione di carbonato potassico e dopo raffreddamento sul liquido diluito con acqua e filtrato si operava come dianzi si è detto.

(1) Thomson, Berl. Ber, *2*, 598.
(2) Gooch e Peirce, Zeitschr. f. anorg. Chem., II, p. 249 (1896)

TABELLA I.

PbO_2 umido = gr. 2 (= gr. 0,92 di PbO_2). SeO_2 = gr. 1,6 — Esp. N. 1 e 2 in presenza di gr. 1,3 di $Na_2CO_3 . 10H_2O$ — Esp. N. 3 e 4 in presenza di solo acido selenioso — Esp. N. 5 in presenza di gr. 0,52 di carbonato ammonico.

Numero progressivo	H_2O cc.	Prodotto A gr.	Se ac. selenico B	Se ac. selenico A	Ossigeno %	100 PbO_2 danno ossigeno	
1	4	1,292	0,1595	0,0203	4,6	6,69	Riscaldato a fuoco diretto — Prodotto colorato in giallognolo
2	6	1,2432	0,1864	traccie	4,1		Riscaldato a b. m. — Prodotto colorato in giallognolo
3	8	1,2260	0,1729	»	3,80		Riscaldato a fuoco diretto — Prodotto colorato in giallognolo
4	16	1,2361	0,0545	0,1789	5,13		Riscaldato a fuoco diretto — Prodotto bianco con punti giallognoli
5	15	1,228	0,1698	0,0709	5,29		Riscaldato a fuoco diretto — Prodotto del tutto bianco

Si vede da questa tabella che la quantità di ossigeno messo in libertà è inferiore a quella che si calcolerebbe per la scomposizione di PbO_2 in $PbO + O$. Si vede inoltre che essa si avvicina tanto più al calcolato quanto meno il prodotto è colorato in giallo. Da quanto è detto in seguito e notando che in qualche caso ho potuto osservare lo sviluppo di traccie di ossigeno, si comprende come si possa spiegare questa piccola differenza. L'analisi qualitativa del prodotto (A) rivela intanto la presenza di tre composti diversi, cioè selenito ordinario di piombo $PbSeO_3$ seleniato di piombo $PbSeO_4$ ed un sale giallo $Pb_2Se_2O_7$ che fu isolato e purificato nel modo seguente:

Preparazione del sale $Pb_2Se_2O_7$ — In una bevuta di circa 100 cc. alla soluzione di gr. 25 di SeO_2 in 25 cc. di acqua, si aggiungono a poco a poco gr. 20 di $Na_2CO_3 . 10H_2O$ e poi gr. 30 di PbO_2 umido (2 gr. = 0.94 di PbO_2); si scalda cautamente a fuoco

diretto fino alla temperatura di ebollizione [1], agitando con una bacchetta di vetro fino a che ogni più piccolo grumo di biossido non sia scomparso e la massa non sia divenuta di un bellissimo giallo. Allora si lascia deporre, si lava per decantazione ripetutamente fino ad eliminazione della massima parte di acido selenioso. Il prodotto giallo è fatto allora digerire a freddo per circa un'ora con 250 cc. di HNO_3 diluito (7-8 $^0/_0$) agitando di frequente; si lava poi per decantazione ancora due volte con 100 cc. di HNO_3 indi con acqua fino ad eliminazione completa dell'HNO_3. Quest'ultimo separa completamente dal sale giallo tanto il selenito ordinario come le piccolissime quantità di seleniato che vi potessero essere presenti. Si spreme poi alla pompa il prodotto ottenuto e si secca a 100°. Per determinarne la composizione si dosò selenio e piombo.

Per dosare il selenio sciogliévo circa un grammo di sale in HCl, diluivo con circa 400 cc. di acqua e portavo all'ebollizione in presenza di un eccesso di ioduro di potassio. Eliminato tutto lo iodio messo in libertà, il liquido veniva filtrato bollente ed il selenio ottenuto lavato con acqua bollente si pesava su filtro seccato a 100°. In qualche caso si dosò per controllo il piombo sotto forma di solfato. Si ebbero così i seguenti risultati:

I Gr. 0.7334 di sale giallo diedero di selenio gr. 0.1710 e di $PbCrO_4$ gr. 0.6875.

II. Gr. 0.9630 di sale giallo diedero di selenio gr. 0.2231 e di $PbCrO_4$ gr. 0.9070 (altra preparazione).

III. Gr. 0.8800 di sale giallo diedero di selenio gr. 0.2045 e di $PbCrO_4$ gr. 0.829 (altra preparazione).

IV. Gr. 0,9472 di sale giallo diedero di Se gr. 0.2180 e gr. 1,1276 di sale giallo diedero di $PbSO_4$ gr. 0.9962 (preparazione precedente) da cui

[1] Giacchè non trovo nessun accenno sui danni che le soluzioni di H_2SeO_3 specialmente concentrate arrecano se vengono a contatto con la pelle, faccio notare che per aver tenuto inavvertitamente bagnata alcuni minuti l'estremità del dito mignolo sotto l'unghia, con una soluzione di acido selenioso (30 $^0/_0$) contenente acido selenico (8 $^0/_0$) ho dovuto riscontrare su me fenomeni generali di avvelenamento con vertigini e dolori acutissimi locali. L'ustione riscontrata era di 2° grado e la sensibilità tattile non ritornò che lentamente dopo circa due mesi. Localmente si depose del selenio rosso.

Calcolato °/₀ per $Pb_2Se_2O_7$			Trovato I	II	III	IV
Pb_2	= 413,8	60,43	60,54	60,32	60,29	60,35
Se_2	= 158,2	23,10	23,31	23,16	23,23	23,01
O_7	= 112,0	16,47	—	—	—	—
	684,0	100,00				

Questo composto è una finissima polvere cristallina di un bel colore giallo di zolfo, praticamente insolubile in acqua, in acido nitrico e solforico diluiti. Nell'acido cloridrico di concentrazione media si scioglie subito con sviluppo di cloro, l'acido nitrico concentrato per prolungata ebollizione lo trasforma nel selenito ordinario, per cui aggiungendo acqua si ottiene una soluzione limpida.

Libera istantaneamente iodio da una soluzione fredda di ioduro di potassio acido anche soltanto per acido acetico diluitissimo.

Con carbonato potassico (10-15 °/₀) da lentamente biossido di piombo, subito se si porta il liquido all'ebollizione.

Negli idrati alcalini si scioglie completamente.

Con H_2S si ha solfuro di piombo e tutto il selenio precipita come solfuro, mentre nel liquido non si riscontra traccia di acido selenico.

Con una soluzione di acido ossalico per la temperatura di ebollizione svolge quantitativamente CO_2, agendo così da energico ossidante.

Non contiene acqua di cristallizzazione e scaldato per varie ore fra 200-250° perde appena traccie minime di acido selenioso.

Queste reazioni provano trattarsi di un composto definito e non di un miscuglio di selenito e seleniato di piombo. Che quest'ultimo non sia presente vien confermato anche dalla seguente esperienza.

Gr. 1.00 di $PbSeO_4$ si scioglie in pochi minuti in cc. 40 di una soluzione di NH_3 al 2,7 °/₀₀ dopo aggiunta di gr. 6 di tartrato ammonico.

Gr. 1.00 di $Pb_2Se_2O_7$ trattati in modo identico non lascian passare in soluzione se non traccie piccolissime, dovute forse ad un principio di decomposizione. Il prodotto rimasto indisciolto lavato prima con acqua e tartrato ammonico e poi con acqua sola,

raccolto su filtro e seccato a 100° ha la stessa composizione del sale da cui si è partiti.

Azione del carbonato di potassio sul $Pb_2Se_2O_7$.

Per determinare quantitativamente il perossido che si origina per azione dei carbonati alcalini sul nuovo composto, circa 1 gr. di esso si faceva digerire per 4-5 ore con gr. 2 di K_2CO_3 sciolto in 50 cc. di H_2O. Raccolto poi su filtro il perossido formatosi e lavato completamente con acqua si dosava volumetricamente nel modo solito lo iodio da esso messo in libertà nel ioduro di potassio mediante una soluzione $N/_{10}$ di iposolfito sodico. Si ebbe il seguente risultato:

Gr. 1.0583 di $Pb_2Se_2O_7$ trasformato in PbO_2 trattato con HCl liberò tanto iodio nel ioduro di potassio da richiedere di iposolfito $N/_{10}$ cc. 28.9, da cui si ha:

Calcolato $^0/_0$: PbO_2 36,25; trovato $^0/_0$: PbO_2 32,8.

ossia per ogni molecola di $Pb_2Se_2O_7$ che si scinde si origina una molecola di PbO_2 ed una di PbO. Ciò viene confermato anche dall'

Azione degli alcali caustici.

Il sale $Pb_2Se_2O_7$ si scioglie completamente in una soluzione al 15 $^0/_0$ di NaOH. Da questa soluzione limpida, l'acido nitrico diluito (4-5 $^0/_0$) precipita del sesquiossido ([1]) ciò che mostra essere avvenuta scissione secondo il seguente schema:

$$Pb_2Se_2O_7 \longrightarrow Pb_2O_3 + 2SeO_2$$

Trasformazione del $Pb_2Se_2O_7$ nel suo isomero.

Il composto $Pb_2Se_2O_7$ fino alla temperatura di 180° rimane inalterato, solo il suo colore si fa temporaneamente più intenso. Dopo 180° il colore giallo lentamente sparisce e lasciato per circa 6 ore a 200° si trasforma in un corpo bianco di eguale composizione centesimale. Infatti:

Gr. 0.8330 di sost: diedero di Se gr. 0.1908 e di $PbCrO_4$ gr. 0.7890. Da cui

Calc. per $Pb_2Se_2O_7$: Pb 60,43; Se 23,10; trovato: Pb 60,67; Se 22,91.

([1]) Sulla composizione e sulla struttura di questo sesquiossido riferirò in una prossima nota.

Il sale bianco così ottenuto, oltre che nel colore, si differenzia per le seguenti reazioni:

Si scioglie in acido nitrico diluito a freddo.

Bollito coi carbonati alcalini non da più biossido di piombo.

Se in quest'ultimo caso si filtra il liquido ottenuto ed al filtrato si aggiunge acido acetico, indi acido solfidrico, solo una parte del selenio precipita, mentre l'altra parte rimane nel liquido sotto forma di acido selenico (gr. 0.9804 di $Pb_2Se_2O_7$ già scaldato a 200° e completamente bianco diedero di Se (sotto forma di acido selenico) gr. 0.1078: a cui corrisponde di $PbSeO_4$ 48,63 %, calc. 51.17).

È evidente dunque che ogni molecola di $Pb_2Se_2O_7$ può dare in questo caso una molecola di selenito ed una molecola di seleniato di piombo.

Con acido ossalico il sale bianco non svolge più CO_2 per cui ha perduto le sue proprietà ossidanti.

Che non si tratta di un miscuglio di selenito e di seleniato di piombo, proveniente da una decomposizione del sale lo prova la seguente esperienza.

Gr. 0.9863 di sale bianco (scaldato a 200°) furon fatti digerire per 72 ore con gr. 6 di tartrato ammonico e 40 cc. di soluzione di NH_3 al 2,7 ‰. Si filtrò poi, il residuo lavato con tartrato ammonico fu sciolto in acido cloridrico e fatto bollire in presenza di eccesso di ioduro di potassio. Si ebbero così gr. 0.170 di Se, da cui si ha: Se = 17.23 % per il calc. = 23.10 %.

Lasciando a contatto il composto con il tartrato ammonico ammoniacale per sole 4-5 ore ed operando nel medesimo modo si ha Se = 22.2 % — calc. 23,10.

In identiche condizioni da un miscuglio equimolecolare di selenito e seleniato di piombo si asporta subito tutto quanto il seleniato. La differenza in meno deve dunque ascriversi più che ad una parziale solubilità ad un principio di decomposizione dovuta all'alcalinità del liquido. Infatti nella soluzione si ritrova acido selenioso più di quello che non corrisponda alla minima solubilità del selenito ordinario.

Azione del permanganato di potassio sui due isomeri.

Affine di confermare la costituzione che le anzidette reazioni farebbero attribuire a questi nuovi composti, ho determinato la

quantità di ossigeno che il sale poteva fissare per ossidazione. A questo scopo serve bene il permanganato. Per 0.8 — 0,95 di sostanza i numeri più costanti si ebbero operando nelle seguenti condizioni.

Gr. 0.8250 di sale bianco sospeso in cc. 150 H_2O contenente 9 cc. di H_2SO_4 conc. furon fatti digerire per circa $^1/_2$ ora a 40-50° agitando di frequente con 50 cc. di $KMnO_4$ $N/_{10}$. Si aggiunsero allora 50 cc. di acido ossalico $^N/_{10}$ e nel liquido filtrato si titolò (per 50-60°) l'eccesso di acido ossalico con permanganato. Si consumaron perciò cc. 26 di $KMnO_4$ $N/_{10}$ da cui:

Calcolato $^0/_0$: O 2,34; trovato: O 2,52.

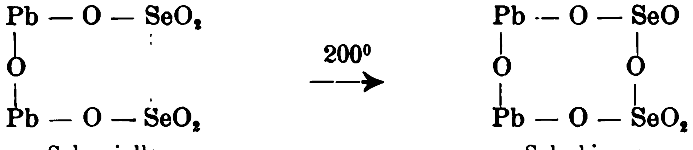
Il sale giallo in tali condizioni è invece stabile; insistendo però a lungo nel riscaldamento per la temperatura di 80° in presenza di $KMnO_4$ e H_2SO_4 si mette in libertà H_2SeO_3 per cui due atomi di ossigeno si devono allora impiegare per ossidarlo completamente. Infatti gr. 0.9035 di $Pb_2Se_2O_7$ giallo consumarono di $KMnO_4$ $N/_{10}$ cc. 48 donde:

Calcolato $^0/_0$: O_2 4,67; trovato: O_2 4,20.

La differenza in meno deve ricercarsi nelle piccole quantità di sale non ancora decomposto

Sulla costituzione dei due isomeri.

L'insieme di tutte queste reazioni qualitative e quantitative induce a ritenere come assai probabili le seguenti formole di costituzione:



Sale giallo — Sale bianco

Esse spiegano assai bene l'origine dei vari prodotti di demolizione ottenuti per mezzo degli alcali, dei carbonati alcalini, dell'idrogeno solforato e del permanganato potassico.

Da esse risulta chiaramente a che cosa è dovuta l'isomeria dei due sali e come la loro genesi sia collegata coll'asimmetria dell'acido selenioso. La reazioni fra gli alcali caustici e il sale giallo e fra il permanganato e il sale bianco sono sopratutto interes-

santi, perchè con la 1ª per azione dell'acido nitrico si viene a fissare l'esistenza dell'aggruppamento atomico Pb_2O_3, onde data la presenza del solo acido selenioso e dato il complesso delle altre reazioni si deve ammettere come assai probabile anche l'altro aggruppamento — SeO_2 — SeO_2 —. Con la 2. resta comprovata l'avvenuta trasposizione intramolecolare di un solo atomo di ossigeno e la relativa diminuzione del grado di valenza del selenio. Se poi si considera che Pb_2O_3 si scioglie in acido cloridrico senza liberare cloro (1) al pari dell'anidride seleniosa SeO_2 e che nel composto giallo non vi è contenuto seleniato si comprende facilmente come le proprietà ossidanti dianzi osservate siano da attribuirsi esclusivamente alla presenza dell'acido selenioso asimmetrico. Si devon perciò ritenere i due sali studiati come un primo esempio di vera isomeria inorganica di struttura e tanto più interessante in quanto che essi sono derivabili da due forme isomere di uno stesso acido. Esempi di questo tipo non eran finora noti in chimica inorganica, ove si prescinda dal discusso caso di isomeria fra (2)

$$\underset{\text{Nitrammide}}{H_2N.NO_2} \quad e \quad \underset{\text{Nitrosoidrossilammina}}{\begin{matrix}H\\HO\end{matrix}\!\!>\!N.NO} \quad \text{identica con} \quad \underset{\text{ac. iponitroso}}{(HO)N{=}N(OH)}$$

composti che Hantzsch (3) vorrebbe considerare come stereoisomeri:

$$\begin{matrix}HO-N\\ \quad\ \ \|\\ \qquad\ N-OH\end{matrix} \qquad e \qquad \begin{matrix}N-OH\\ \|\qquad\\ N-OH.\end{matrix}$$

Quest'ipotesi di Hantzsch è però poco probabile, come già Angeli (4) ha fatto notare, perchè la nitrammide con diazometano da come prodotto principale la dimetilnitrammina $(CH_3)_2N.NO_2$ (5) ed essendo inoltre un derivato dell'acido nitrico, i due atomi di ossigeno devono trovarsi uniti ad uno e medesimo atomo di azoto,

(1) Seidel, I. pr. [2] *20*, 200: Vedi anche Dammer Bd. II, th. II, p. 577.

(2) Werner, Neuere Anschauungen auf d. Geb. d. an. Chem. Braunschweig (1905) p. 176.

(3) Hantzsch, Lieb. Ann., *291*, 317.

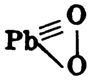
(4) Angeli: Ueber einige Sauerstoffhaltige Verbindungen des stickstoff, Stuttgart, 1908, p. 43.

(5) Heinke, Berl. Ber. *31*, 1395.

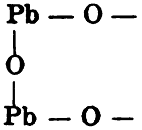
laonde i due composti possono ritenersi quale isomeri di struttura.

Il caso qui studiato si presta poi ad un'altra interessante considerazione:

Quando si fa reagire il biossido di piombo su una soluzione non molto concentrata di H_2SeO_3, il prodotto principale che si ottiene è il selenito ordinario di piombo insieme a seleniato ed a piccole quantità di $Pb_2Se_2O_7$. Questo caso sarebbe perciò quasi analogo a quello fra PbO_2 e SO_2 e confermerebbe quindi nuovamente la probabile formola di struttura ammessa (1)



Quando però il biossido reagisce con una soluzione assai concentrata di H_2SeO_3 in presenza di biselenito sodico allora da due molecole di biossido si elimina un solo atomo di ossigeno ed entra in combinazione con l'acido selenioso l'aggruppamento seguente:



quale si è dedotto dalle sopradescritte reazioni.

Questo comportamento fa pensare alla possibità di esistenza di molecole doppie di biossido di piombo e si sarebbe indotti senz'altro a ritenere l'esempio considerato come una dimostrazione sperimentale della probabile isomeria dei biossidi alla quale già accennavano Luther e Schilow (2) nel loro interessantissimo lavoro sulla sistematica e sulla teoria dei processi coniugati di ossidazione e di riduzione.

Interessa però far rilevare come i campi di stabilità delle due forme isomere vengano delimitati dalla concentrazione e dal potere riducente dell'acido, quasicchè in soluzione concentrata potessero reagire soltanto molecole doppie Pb_2O_4 ed in soluzione più diluita molecole semplici PbO_2 (3).

(1) Marino, Z. f. Anorg. Chem., Bd *56* (1907), p. 243.
(2) Luther e Schilow, Z. f. phys. Chem., *46* (1903), p. 810.
(3) Data l'insolubilità di tutti questi composti nei solventi ordinari, non ho potuto ancora stabilire la loro grandezza molecolare, che senza dubbio chiarirebbe assai meglio le suddescritte reazioni.

Sono in corso di studio altre esperienze, le quali tendono ad illustrare meglio queste interessanti relazioni e ad estendere ad altri casi quanto è stato accennato nella presente nota.

Firenze, Istituto di Chimica Farmaceutica del R. Istituto di Studi Superiori, Giugno 1908.

Sulla precipitazione del magnesio come fosfato ammonico-magnesiaco.

Nota di ERCOLE RAFFA.

(Giunta il 5 luglio 1908).

Fra i metodi di dosamento del magnesio il più comunemente usato è la determinazione a pirofosfato; ma i risultati che si ottengono per tal via non sono sempre rigorosamen e esatti dipendentemente da che, quando si fa la precipitazione allo stato di fosfato ammonico magnesiaco, non sempre la composizione del precipitato risponde totalmente a tale forma.

Il Neubauer (1) trovò, infatti, che quando si aggiunge, come si usava comunemente, il fosfato sodico lentamente ad una soluzione fortemente ammoniacale, di magnesio, allo scopo di avere un precipitato cristallino e facilmente filtrabile, si formano sul principio dei sali complessi contenenti più magnesio di quello che ne contenga il fosfato ammonico-magnesiaco e perciò, quando si calcina si formano delle quantità variabili di fosfato trimagnesiaco $Mg_3(PO_4)_2$ ed i risultati sono allora troppo bassi. Se invece si agisce in soluzione neutra o leggermente ammoniacale, in presenza di molti sali ammonici, si ottengono risultati troppo elevati, al seguito della formazione di fosfato ammonico monomagnesiaco $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$, che riscaldato dà del metafosfato magnesiaco

$$2Mg(NH_4)_4(PO_4)_2 = 2Mg(PO_3)_2 + 8NH_3 + 4H_2O$$

In base a queste sue osservazioni dà un metodo, che però fu riscontrato anch'esso poco esatto dando risultati alquanto più alti. (2)

Pure al seguito dei lavori del Neubauer, lo Schmitz (3) racco-

(1) Zeit. f. angew. Ch., 1896, pag. 439.
(2) Traedwell, Chim. analitica, II, pag. 59.
(3) Z. f. anal. Ch., 1906, pag. 512.

manda di agire a caldo e con ciò si hanno risultati soddisfacenti, benchè anche con questo metodo il Treadwell abbia pure trovato risultati più elevati.

Il metodo di Gibbs [1] che consiste nel precipitare con fosfato sodico-ammonico (sale di Mohr), aggiungendo in seguito ammoniaca a caldo, sembrerebbe il più ovvio, se non presentasse anch'esso l'inconveniente comune a tutti questi metodi, di dovere aggiungere, sia sotto forma di sali ammonici, sia sotto forma di ammoniaca, un forte eccesso di ioni NH_4. Ora ben si comprende che, basta non attenersi anche di poco alle regole date dai diversi autori, perchè la composizione del precipitato varî avendosi molto facilmente dei sali complessi ammonico-magnesiaci, i quali arrecano delle variazioni nei risultati finali.

Malgrado tutti gli studi accuratissimi eseguiti, non erano ancora ben precisate le condizioni esatte, nelle quali si forma il fosfato ammonico magnesiaco costantemente e solamente; onde decisi di farne la ricerca, determinando la quantità di ammoniaca necessaria per ottenere il fosfato ammonico magnesiaco con i tre fosfati sodici.

Era necessario anzitutto procurarmi del cloruro di magnesio puro, perchè, come ben fece osservare Järvinen [2], in commercio non si possono trovare sali magnesiaci, i quali non contengano almeno tracce di alcali. A questo scopo seguii il metodo dato dal Järvinen stesso, modificandolo di poco.

Una soluzione concentrata di cloruro di magnesio, puro del commercio, fu trattata con poco ossalato ammonico e lasciata a sè per due giorni, agitando di quando in quando, allo scopo di liberarla dalle eventuali traccie di calcio; e poi filtrata, trattata con acido ossalico purissimo, sublimato, infine tirata a secco a b. m. in capsula di platino. Il residuo fu scaldato in muffola e digerito a lungo con acqua bollente, filtrando e lavando sempre con acqua pure bollente ed infine disciolto con acido cloridrico diluito.

Avuta così la soluzione del sale di magnesio, non la dosai a solfato, come consiglia il Järvinen, poichè tale metodo mi si dimostrò più e più volte inesatto. Per determinarne il titolo, ne

(1) Amer. Journ. Sc., *3*, 5, 114.
(2) Z. f. anal. Ch., 1905, pag. 333.

presi 20 cc. e li misi in capsula di platino tarata con una certa quantità di ossido di mercurio giallo recentemente precipitato e lavato, ed evaporai fino a secchezza: quindi arroventai fortemente su di una soffieria fino a peso costante.

Ebbi così gr. 0.1215 di MgO, che sciolsi in acido cloridrico diluito e nella soluzione dosai il magnesio a pirofosfato con il metodo di Schmitz, ottenendo gr. 0,3366 di $Mg_2P_2O_7$, corrispondenti a gr. 0.1213 MgO.

Tenni dunque fisso questo dato, o meglio la sua metà: $Mg_2P_2O_7 = 0,1683$ perchè nei successivi saggi usai 10 cc. della soluzione di sale di magnesio, avendo riscontrato che gr. 0.3366 di pirofosfato corrispondono ad un precipitato troppo voluminoso di fosfato ammonico magnesiaco, perchè si possa procedere poi rapidamente ed esattamente.

Fatte dei tre fosfati mono- bi- e trisodico soluzioni equivalenti esattamente alla soluzione magnesiaca, provai da prima il loro comportamento con saggi qualitativi: dovetti tosto convincermi che il fosfato trisodico non era atto allo scopo, poichè era impossibile evitare la formazione di fosfato tri-magnesiaco $Mg_3(PO_4)_2$, avendosi la precipitazione completa del magnesio con una quantità di ammoniaca inferiore alla teorica richiesta dalla formola $MgNH_4PO_4$. Rivolsi allora la mia attenzione ai due fosfati mono-e bisodicò, eseguendo le prove *a freddo* nel modo seguente.

10 cc. di soluzione di fosfato venivano addizionati con quantità successivamente crescenti di soluzioni di ammoniaca (d. = 0.989, ma della quale ogni volta determinai volumetricamente il titolo) e ad essi aggiunsi 10 cc. di soluzione magnesiaca, lasciandoli colare rapidamente da una pipetta. Dopo viva agitazione lasciavo depositare completamente, decantando poi su filtro: il precipitato lavato prima con acqua distillata, poi con ammoniaca al 2,5 $^0/_0$, come si usa di solito, fino a completa eliminazione di cloro, essicato a 100^0, veniva infine calcinato su di una buona lampada Téclu fino a peso costante. Tenni conto di *tutti i liquidi* usati nelle operazioni, quantità che si aggirò costantemente intorno a 100 cc. Ecco i risultati ottenuti con:

Sol. Na_2HPO_4 10 cc. Sol. $MgCl_2$ 10 cc.

Sol. di $NH_3 = \frac{N}{2}$ cc.	$Mg_2P_2O_7$ per cento gr.	Quantità di liquido usata circa cc.
1	0,1006	100
2	0,1229	100
3	0,1636	100
4	0,1646	100
5	0,1664	100
6	0,1664	90
7	0,1666	90
8	0,1664	95
9	0,1668	90
10	0,1662	100
15	0,1660	100
20	0,1666	105

Sol. Na_2HPO_4 10 cc. Sol. $MgCl_2$ 10 cc.

Sol. $NH_3 = \frac{N}{2}$ circa NH_3 % 0,990	$Mg_2P_2O_7$	Quantità dei liquidi usati circa cc.
1	—	—
2	0,0552	100
3	0,0968	100
4	0,1362	90
5	0,1644	100
6	0,1664	90
7	0,1666	90
8	0,1666	100
9	0,1672	100
10	0,1668	120
15	0,1672	100
20	0,1674	110

Considerando i risultati delle tabelle dobbiamo fare due osservazioni principali:

1° la precipitazione aumenta con l'aumentare dell'ammoniaca aggiunta:

2° la precipitazione o non è completa, non essendosi mai raggiunta la quantità 0,1683, o i risultati sono inferiori al teorico, come avrebbe già trovato il Neubauer, quando si agisce a freddo.

Ma, a ben considerare, questa ultima osservazione deve cadere da sè, perchè io non ho agito, mettendo il reattivo nella soluzione da precipitare a goccia a goccia (presenza quindi di molti ioni Mg. e pochi PO_4), causa per la quale si ha il già lamentato inconveniente della formazione dei sali complessi, ma sebbene in presenza di un quantitativo strettamente necessario di ioni PO_4 in soluzione già ammoniacale, lasciando colare rapidamente da una pipetta il liquido da dosare.

Allora l'unica causa va ricercata nella solubilità del fosfato ammonico magnesiaco, la quale sia nell'acqua pura, sia nell'acqua ammoniacale o contenente sali ammonici è sufficientemente elevata perchè di essa si debba tener conto.

Infatti, secondo Fresenius ([1]), il fosfato ammonico-magnesiaco si scioglie nella proporzione di gr. 0,0066 % nell'acqua distillata a 15° e tale solubilità a 20°-22°,5 è gr. 0.00741 % e aumenta ancora quanto più lungo è il tempo che il precipitato rimane in contatto del liquido. Nè solo l'acqua pura scioglie il fosfato ammonico-magnesiaco, ma anche l'acqua ammoniacale. Infatti ([2]) l'ammoniaca a p. spec 0,961 scioglie gr. 0,00164 % a 20°-22°,5; se poi l'ammoniaca è più diluita, naturalmente la quantità di sale disciolto è maggiore. Così Ebermeyer ([3]) trovò mescolando 10 p. d'ammoniaca d. 0,961 con

Acqua p.	3 ½	5	10	30	40
la solub. seg. % gr.	0,00191 ;	0,00221 ;	0,00232 ;	0,00272 ;	0,00322

solubilità che aumenta ancora in presenza di cloruro d'ammonio. Infatti, mentre un litro d'ammoniaca, formata con sol. NH_3 p. spec. 0,96 diluita con tre volte il suo volume d'acqua, scioglie

([1]) Ann. Pharm., *55*, 109.
([2]) Ebermayer, J. f. prach. Ch., *60*, 41.
([3]) Loc. cit.

in 24 h. mg. 4,98 di fosfato ammonico-magnesiaco; se contiene 18 gr. di cloruro d'ammonio, ne scioglie mg. 13,9 [1]. Secondo Fresenius, poi, l'aggiunta d'ammoniaca riprecipita il sale, mentre non produce nessun effetto il fosfato sodico.

Ora dunque, per tornare al mio caso, occorre osservare che, ammettendo che io lavassi con acqua pura, quando avessi aggiunto la quantità strettamente necessaria di NH_3 per precipitare tutto il magnesio, dovevo pur sempre avere una perdita per 100 cc. di liquido di gr. 0,0066 di fosfato ammonico magnesiaco, i quali corrispondono a gr. 0,0053 di pirofosfato. Detraendo tale quantità da gr. 0,1683, ho che, a precipitazione completa non potrei ottenere che gr. 0,1630 di pirofosfato: a tale quantità si approssima il terzo dato della I^a tabella (fosfato disodico), per il quale in presenza di 3 cc. di soluzione $^N/_2$ di ammoniaca ottenni appunto gr. 0,1636, con lieve aumento dovuto al fatto che in realtà io non lavavo con acqua pura, ma con acqua ammoniacale.

Ora 3 cc. di soluzione $^N/_2$ di ammoniaca contengono grammi 0,025551 di NH_3 corrispondenti a N° 0,00150 di molecole e poichè per la precipitazione di magnesio a fosfato ammonico magnesiaco occorre esattamente una molecola di NH_3 per un atomo di Mg, a gr. 0,03681 di magnesio (che tanto ne è contenuto in gr. 0,1683 di pirofosfato) ossia ad atomi 0,00151 occorreranno gr. 0,025740 di NH_3 corrispondenti a N. 0,00151 di molecole, tanta, cioè, quanta ne era presente nel saggio ora ricordato: ne deriva che la precipitazione del fosfato ammonico magnesiaco, rispondente esattamente alla formola $MgNH_4PO_4$ ha luogo, quando sono in presenza le quantità stechiometriche di Mg e di NH_3.

Tale conclusione trova conferma nella precipitazione a mezzo di fosfato monosodico. Nella tabella II, infatti il dato che più si avvicina al massimo di pirofosfato, che è possibile ottenere dipendentemente dalla solubilità del fosfato ammonico magnesiaco, è presentato da gr. 0,1644, ottenuto con 5 cc. di soluzione di ammoniaca 0,99% ossia a gr. 0,0495 NH_3 corrispondenti a molecole 0,002947 sensibilmente cioè a 2 $\times$ 0,00150 quindi è che per il fosfato NaH_2PO_4, la precipitazione del fosfato ammonico magnesiaco è completa pur quando sono in presenza un atomo Mg e due molecole NH_3. Nel-

[1] Kissel, Anal. Zeitschrift, *8*, 173.

l'un caso e nell'altro, cioè, la quantità strettamente necessaria a costituire i fosfati sodico-ammonici:

$$Na_2 . NH_4 . PO_4 \qquad e \qquad Na(NH_4)_2PO_4$$

Inutile, dunque, la condizione fortemente ammoniacale, fino ad ora raccomandata, e per conseguenza inutile l'aggiunta di cloruro ammonico ad impedire la precipitazione eventuale di idrato magnesiaco. L'eccesso di ammoniaca non produce altro effetto che quello di diminuire la solubilità del fosfato ammonico-magnesiaco e i successivi risultati consegnati nelle tabelle chiaramente lo dimostrano —; vantaggio grande questo, ma che la possibile formazione di fosfati più complessi ($Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$ per es.) spesse volte annulla o grandemente diminuisce.

La precipitazione del fosfato ammonico-magnesiaco si compie con tutta facilità per il solo effetto di sostituzione diretta di Mg a Na_2 nel caso del fosfato disodico

$$MgCl_2 + Na_2NH_4PO_4 = MgNH_4PO_4 + 2NaCl$$

di Mg a NH_4 e Na, nel caso del fosfato monosodico

$$MgCl_2 + Na(NH_4)_2PO_4 = MgNH_4PO_4 + NaCl + NH_4 . Cl$$

ed è ovvio come fra le due reazioni debba preferirsi la prima, come quella che non conduce alla formazione di cloruro ammonico, la cui influenza sulla solubilità del fosfato ammonico-magnesiaco fu già posta in rilievo.

Ad impedire la solubilità del fosfato ammonico magnesiaco nell'acqua — che è tutt'altro che trascurabile — non importa ricorrere all'aggiunta di ammoniaca: il metodo di precipitazione da me adottato consente di raggiungere l'intento in modo più facile e sicuro.

Preparato a parte il reattivo, aggiungendo ad una soluzione di fosfato disodico la quantità di ammoniaca strettamente necessaria alla formazione del sale $Na_2NH_4PO_4$ basta impiegare un conveniente eccesso di questo, perchè la precipitazione del fosfato ammonico-magnesiaco sia completa. Nella seguente tabella III raccolgo i dati di una serie di esperienze effettuate allo scopo.

Sol. $Na_2NH_4PO_4$ cc.	$Mg_2P_2O_7$ gr.
10	0,1646
12	0,1676
15	0,1682
20	0,1684
20	0,1684
25	0,1690
30	0,1693
40	0,1700
50	0,1724

Così, mentre resta confermato che a 10 cc. la solubilità impedisce la completa precipitazione, questa si fa improvvisamente quasi completa per un leggero eccesso di reattivo. I dati più elevati che si hanno in seguito riescono chiaramente giustificati, quando si pensi che, dato il grande eccesso di fosfato aggiunto, non basta più lavare fino a scomparsa della reazione del cloro, tanto più che in questo caso il cloro è pochissimo e solamente la quantità stechiometrica della reazione surriferita, onde si elimina con estrema facilità; quindi, rimanendo bagnato il precipitato di un po' di fosfato alcalino, quando si scalda per trasformare a pirofosfato, si ha parziale formazione di metafosfato magnesiaco, dipendentemente dalla reazione.

$$3MgNH_4PO_4 + Na_2NH_4PO_4 = 2MgNaPO_4 + MgP_2O_6 + 4NH_3 + 2H_2O$$

metafosfato che si ritrova poi nel crogiolo come massa fusa trasparente.

A dilucidare ciò eseguii due determinazioni, precipitando con 30 cc. di soluzione di fosfato e lavando fino a che non ebbi altro che una colorazione gialla (a freddo) col molibdato-ammonico

	$Mg_2P_2O_7$
I.	0,1684
II.	0,1682

La massa fusa nel crogiuolo era scomparsa. Osservo, però, che, se non si usa un esagerato eccesso di reattivo (basta il doppio della quantità richiesta) è sufficiente lavare anche fino a totale eliminazione di cloro.

La spiegazione del fatto che la precipitazione del fosfato ammonico magnesiaco è completa per un leggero eccesso di sale alcalino-ammonico appare chiara ora, perchè appunto con soluzione di tal sale siamo in presenza di un sale ammonico più fortemente dissociato che non l'idrato d'ammonio

$$\overset{+}{NH_4} . \overset{-}{OH} + \overset{++}{Na_2} . \overset{+}{H} . \overset{\equiv}{PO_4} = H_2O + \overset{++}{Na_2} . \overset{+}{NH_4} . \overset{\equiv}{PO_4}$$

e la concentrazione degli ioni ossidrili è praticamente nulla, quindi impossibilità di formarsi idrato magnesiaco e retrocessione della ionizzazione di $MgNH_4PO_4$, da cui la precipitazione completa.

Sulla scorta delle esperienze di Herzfeld e Feuerlein [1] ho tentato anche di ottenere cristallizzato il sale $Na_2NH_4PO_4$, che più facilmente che non col metodo dagli A. proposto, ottenni, sia aggiungendo soluzione concentratissima di ammoniaca ad una soluzione calda di fosfato disodico, sia saturando questa a freddo, con ammoniaca e aggiungendo poi alcole assoluto; ma il sale cristallizzato, che in ambedue i casi precipita è così facilmente scomponibile che difficilmente può conservarsi inalterata. Meglio giova allo scopo praticare come di anzi ho detto.

Da quanto esposto risulta, dunque, che ad ottenere la completa precipitazione del fosfato ammonico-magnesiaco basta porre in presenza la quantità strettamente necessaria di fosfato, ovviando all'inconveniente, dovuto unicamente alla solubilità del fosfato ammonico-magnesiaco, mediante l'aggiunta di un eccesso di $Na_2NH_4PO_4$.

In questo concetto, che i documenti analitici dianzi portati pienamente giustificano, il metodo per il dosamento gravimetrico del magnesio deve procedere come appresso.

(1) Z. f. anal. Ch., *20,* 191.

Si fa, come reattivo una soluzione $^{N}/_{2}$ di fosfato bisodico ammonico, ottenuto aggiungendo quantità proporzionali di ammoniaca e di fosfato. La soluzione, nella quale si deve dosare il magnesio deve contenere circa 0,3-0,5 % di Mg affine di non avere un precipitato troppo voluminoso, nel caso di un concentrazione maggiore, o di evitare, nel caso di concentrazione minore un ingrossamento esagerato dei cristalli che si attaccherebbero tenacemente alle pareti del vaso.

Messo poi un eccesso di reattivo (20-25 cc.) in un vaso da precipitato vi si lascia colare rapidamente 10 cc. del liquido da dosare, si agita senza toccare le pareti si lascia depositare completamente, si decanta su un filtro tarato o su crogiolo di Gooch, lavando con ammoniaca al 2,5 % fino a totale scomparsa del cloro. In fine si procede come insegnano tutti i trattati di analisi quantitativa per il dosamento a pirofosfato.

Osservazioni — Il precipitato che tosto si forma è cristallino, pesante, facilmente staccabile dal bicchiere; quando si riscalda dà un vivo scintillamento e dopo circa $^{1}/_{4}$ d'ora di arroventamento su di una buona lampada Teclú è perfettamente bianco.

Dosamento volumetrico del magnesio — Poichè, come abbiam visto, il moderato eccesso di fosfato sodico-ammonico, non influisce altro che per diminuire la solubilità del fosfato ammonico-magnesiaco, senza intervenire minimamente, è ovvio che nelle analisi ove non sia richiesta una assoluta esattezza, può la determinazione di questo eccesso costituire un mezzo rapido per il dosamento volumetrico del magnesio. A tale scopo occorrono

a) Una soluzione titolata d'acetato d'uranile: 1 cc $=$ 0,005 $P_2O_5 = 0,0067$ PO_4.

b) Una soluzione $^{N}/_{2}$ di $Na_2NH_4PO_4$, preparata come sopra, e ogni volta dosata con la soluzione d'acetato d'uranile.

c) La soluzione da dosare non deve contenere più di 0,3-0,5 % Mg e deve essere prefettamente neutra.

In un cilindro a tappo smerigliato, (senza strozzatura) si mettono 40 cc. di soluzione di $Na_2NH_4PO_4$: poi si aggiunge rapidamente 10 cc. della soluzione da dosare: si agita, si lascia completamente depositare e si filtra su filtro asciutto (meno bene si può prelevare con una pipetta il liquido chiaro). Si prende una parte aliquota si aggiunge 1-2 cc. di acido acetico concentrato, a secondo

della quantità prelevata e si dosa con la soluzione di acetato d'uranile, come indicano i trattati di analisi quantitativi.

Ecco alcuni risultati da me ottenuti (per Mg % 0.368 = PO_4 0,144).

	PO_4	Mg %
1	0,143	0,366
2	0,148	0,378
3	0,137	0,351
4	0,141	0,362
5	0,141	0,362
6	0,144	0,369

Data, dunque, la difficoltà e l'incertezza della reazione all'acetato d'uranile (reazione al tocco!) i dati surriferiti sono soddisfacenti, se si consideri anche che, prelevando io, solo 10 cc. di liquido per dosare il PO_4 l'errore riesce moltiplicato per 5.

Del resto, il metodo presenta tutti gli inconvenienti delle analisi volumetriche in generale; ma quando si pensi la varietà dei casi nei quali occorre dosare rapidamente il magnesio, si vede che può tornare utile: infatti p. es. nell'analisi dei cementi, calcari ecc. una volta eliminato il calcio, si possono scacciare in muffola i sali ammoniacali e riprendendo poi con acqua, si può in questo dosare il magnesio con tutta facilità, senza ricorrere ad operazioni complicate.

Sento, ora, il dovere di ringraziare il chiar. prof. U. Antony, che in questo lavoro mi fu benevolmente largo di consiglio e d'aiuto.

Milano, Dal Gabin. di chim. gen. ed inorganica del R. Istituto Tecnico Superiore.

Sopra alcuni omologhi della naftalina.

Nota di G. BARGELLINI e G. MELACINI.

(*Giunta l' 8 luglio 1908*).

Mentre sono ben conosciuti molti omologhi del benzene, soltanto pochi omologhi della naftalina sono stati preparati sinteticamente. Lo studio di questi potrebbe essere importante perchè per decomposizione di alcune sostanze naturali (specialmente nella distillazione con polvere di zinco o con P_2O_5) si formano idrocarburi che sono stati caratterizzati come omologhi della naftalina.

E' vero che gli idrocarburi ottenuti in tal modo con reazioni troppo energiche non ci possono mostrare in modo sicuro la costituzione delle sostanze dalle quali si ottengono, ma pure ci possono talvolta fornire qualche utile indizio.

Pensando quindi che fosse interessante imparare a conoscere meglio gli omologhi della naftalina, ci siamo occupati di prepararne alcuni che finora non erano conosciuti. Abbiamo per ora ottenute le due propil-naftaline normali e le due butil-naftaline normali, delle quali in questa Nota descriviamo brevemente la preparazione e le proprietà.

Facendo agire il cloruro di propionile o il cloruro di butirrile normale sulla naftalina sciolta nel CS_2 in presenza di cloruro di alluminio, secondo le indicazioni di Rousset [1], si ottengono contemporaneamente i due chetoni isomeri α e β che si possono separare facilmente per mezzo dell'acido picrico, come indicò il medesimo Rousset che per il primo li descrisse.

Ottenuti così i chetoni puri, li riducemmo con iodio, fosforo rosso e acqua, nelle stesse condizioni in cui Claus [2] aveva trasformato in idrocarburi alcuni chetoni derivati del benzene.

Per riduzione dell'α-, e del β-etil-naftil-chetone, ottenemmo l'α-, e la β-propil-naftalina normale:

$$C_{10}H_7 . CO . CH_2 . CH_3 \longrightarrow C_{10}H_7 . CH_2 . CH_2 . CH_3 .$$

Per riduzione dei due propil-naftil-chetoni, ottenemmo le due butil-naftaline normali:

(1) Bl. (3) 15, 58.
(2) J. für pr. Ch. (2) 45, 380; 46, 490.

$$C_{10}H_7 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_3 \longrightarrow C_{10}H_7 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3 .$$

Abbiamo ancora cominciato a studiare la riduzione dei due isobutil-naftil-chetoni (preparati dal cloruro dell'acido isovalerianico) per avere le iso-amil-naftaline corrispondenti, allo scopo di confrontarle coll'idrocarburo che il Prof. Paternò [1], ottenne dal lapacone. Crediamo migliore, però, di render noti subito i risultati che abbiamo per ora ottenuti, perchè in una recente pubblicazione di Darzens e Rost [2], viene descritta la riduzione con Ni ridotto e H a 180°, dei due metil-naftil-chetoni e dei due isopropil-naftil chetoni, come mezzo per preparare le due etil-naftaline e le due isobutil-naftaline.

La preparazione dei chetoni fu eseguita seguendo esattamente le indicazioni di Rousset, facendo cioè agire il cloruro di propionile, o il cloruro di butirrile normale sulla naftalina sciolta in CS_2 in presenza di cloruro di alluminio. Si ottiene come prodotto della reazione una mescolanza dei due isomeri α e β, che si separano, aggiungendo acido picrico in soluzione alcoolica, alla soluzione alcoolica della mescolanza dei chetoni. Nel caso degli etil-naftil-chetoni, si deposita cristallizzato il picrato dell'α-etil-naftil-chetone meno solubile. Nel caso dei propil-naftil-chetoni si deposita cristallizzato il picrato meno solubile che è quello del β-propil-naftil-chetone.

Decomposti i picrati con carbonato sodico, si ottengono i quattro chetoni che, purificati per distillazione frazionata, mostrano le proprietà descritte da Rousset:

α-etil-naftil-chetone. Bolle a 305°-307°. Il suo picrato fonde a 77°-78°.

β-etil-naftil-chetone. Bolle a 312°-314°.

α-n-propil-naftil-chetone. Bolle a 316°-318°.

β-n-propil-naftil-chetone. Fonde a 50°-51°; bolle a 322°-324°. Il suo picrato fonde a 68°-69°.

Di questo β-propil-naftil-chetone potemmo isolare alcuni cri-

(1) Atti R. A. Lincei, vol. XII (8-1-1882).
(2) Comp. Rend. 146, 933.

stalli appiattiti, lunghi qualche centimetro, che furono studiati nell'Istituto-Mineralogico della R. Università di Roma, dal Prof. A. Rosati, il quale ci ha gentilmente comunicati i seguenti risultati:

« A. Rosati, *Studio cristallografico del composto : β-propil-naftilchetone.*

Sistema triclino:

$$a : b : c = 0{,}6774 : 1 : 0{,}6029$$

$$\alpha = 94^\circ{,}31'$$

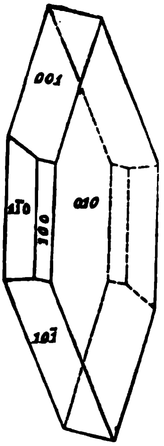
$$\beta = 140^\circ{,}3'\,{}^1/_2$$

$$\gamma = 90^\circ{,}27'$$

Combinazione delle forme:

$\{100\}$, $\{010\}$, $\{001\}$, $\{1\bar{1}0\}$, $\{10\bar{1}\}$

come si vede dal seguente disegno



β-propil-naftil-chetone

Le facce, generalmente molto regolari, si prestano a buone misure goniometriche.

Spigoli misurati	Angoli osservati			Angoli calcolati
	N.°	Limiti	Medie	
(001) . (010)	5	82°.10' — 82°.44'	82°.25'	*
(100) . (010)	4	83.51 — 83.56	83.53	*
(100) . $(1\bar{1}0)$	3	24.21 — 24.41	24.23	*
(001) . $(1\bar{1}0)$	3	47. 3 — 47.16	47.10	*
(001) . $(\bar{1}01)$	4	60.39 — 60.53	60.45	*
(010) . $(\bar{1}01)$	5	86.27 — 86.44	86.36	86°.42
$(1\bar{1}0)$. $(10\bar{1})$	1	—	78.40	78.23
$(1\bar{1}0)$. $(0\bar{1}0)$	5	71.40 — 71.53	71.47	71.39

I cristalli ottenuti per lenta deposizione dall'alcool sono incolori, trasparenti, tabulari per prevalente sviluppo della $\{010\}$. Sulla faccia (010), a luce bianca, una direzione di estinzione fa circa 20° con l'asse *z* nell'angolo β ottuso. Sulla stessa faccia, a luce convergente, si nota una figura d'interferenza biassica, alquanto confusa ».

La riduzione di chetoni a idrocarburi fu eseguita nelle condizioni seguenti:

Una parte di chetone si mescola con un egual peso di fosforo rosso e con un terzo del suo peso di acqua: poi riscaldando leggermente a b. m. si aggiungono (per ogni peso molecolare di chetone) 4 o 5 pesi molecolari di iodio.

Dopo aver terminato di mettere l'iodio, si comincia con precauzione il riscaldamento a fiamma diretta e a ricadere aggiungendo di tanto in tanto qualche goccia di acqua. Dopo 7-8 giorni si aggiunge acqua al prodotto della reazione e si fa distillare in corrente di vapor d'acqua: il distillato si estrae con etere, si fa svaporare l'etere e il residuo, dopo essiccamento con $CaCl_2$ fuso, viene distillato sul sodio.

Si ottengono così dei liquidi scolorati che odorano di naftalina e di petrolio. La rendita non è grande: raramente si ha più del 20 %.

α-propil-naftalina normale. La frazione bollente a 274°-275° dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,1936 di sostanza diedero gr. 0,6495 di CO_2 e gr. 0,1412 di H_2O. Donde per cento:

Calcolato per $C_{13}H_{14}$: C 91,8; H 8,2; trovato: C 91,5; H 8,1.

Il suo picrato fonde a 141°-142°.

β-propil-naftalina normale. La frazione bollente a 277°-279° dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,1814 di sostanza diedero gr. 0,6105 di CO_2 e gr. 0,1362 di H_2O. Donde per cento:

Calcolato per $C_{13}H_{14}$: C 91,8; H 8,2; trovato: C 91,78; H 8,34.

Il suo picrato fonde a 90°-92°.

Si conosce una β-propil-naftalina preparata da Roux (¹) facendo agire il bromuro di propile normale sulla naftalina sciolta in CS_2 in presenza di cloruro d'alluminio. Tale propil-naftalina bolle a 265° (755 mm.). Il suo picrato fonde a 89°-90°.

Molto probabilmente però la nostra β-propil-naftalina non è identica a quella di Roux, sebbene i punti di fusione dei due picrati siano assai vicini.

La propil-naftalina di Roux, come fece già notare lo stesso

(¹) Ann. de Ch. et de Phys. (6) 12, 315.

autore, deve essere la β-isopropil-naftalina formatasi a causa dell'azione isomerizzante del cloruro d'alluminio. E' noto infatti come facendo agire per esempio sul benzene in presenza di cloruro di alluminio, il cloruro di propile, oppure il cloruro di isopropile, si ottiene il medesimo isopropil-benzene (1).

α-butil-naftalina normale. La frazione bollente a 281°-283° dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0 1902 di sostanza diedero gr. 0 6336 di CO_2 e gr. 0,1536 di H_2O. Donde per cento:

Calcolato per $C_{14}H_{16}$: C 91,3; H 8,7; trovato: C 90,92; H 8,97.

Il suo picrato fonde a 104°-106°..

β-butil-naftalina normale. La frazione bollente a 283°-285° dette all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2822 di sostanza diedero gr. 0,9428 di CO_2 e gr. 0,2168 di H_2O. Donde per cento:

Calcolato per $C_{14}H_{16}$: C 91,3; H 8,7; trovato: C 91,11; H 8,53.

Il suo picrato fonde a 71°-74°.

Una β-butil-naftalina fu preparata prima da Wegscheider (2) e poi da Baur (3) per azione del cloruro o del bromuro di isobutile sulla naftalina sciolta in CS_2, in presenza di cloruro di alluminio. Bolle a 280°. Il suo picrato fonde a 96°.

Questa butil-naftalina che contiene probabilmente il gruppo butilico terziario, è certamente differente della nostra β-butil-naftalina normale.

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

Scissione dell'acido amino-fenilacetico negli antipodi ottici.

Nota di MARIO BETTI e MARIO MAYER.

(*Giunta l'8 luglio 1908*).

In una precedente pubblicazione (4) uno di noi fece rilevare lo speciale interesse che avrebbe presentato l'acido α-amino-fenilacetico:

(1) Berichte, 11, 1251.
(2) Monatshefte, 5, 237.
(3) Berichte, 27, 1623.
(4) Gazz. chim. ital., *37*, II, 13 (1907).

$$\begin{array}{c} \mathrm{H} \\ | \\ \mathrm{C_6H_5 - C - NH_2} \\ | \\ \mathrm{COOH} \end{array}$$

otticamente attivo per la risoluzione di alcune questioni relative al potere rotatorio, potendo per la sua costituzione ravvicinarsi alla β-naftol-benzilamina la quale è argomento di quella Nota:

$$\begin{array}{c} \mathrm{H} \\ | \\ \mathrm{C_6H_5 - C - NH_2} \\ | \\ \mathrm{COOH} \end{array}$$

Acido α-amino-fenilacetico.

$$\begin{array}{c} \mathrm{H} \\ | \\ \mathrm{C_6H_5 - C - NH_2} \\ | \\ \mathrm{C_{10}H_6OH} \end{array}$$

β-naftol-benzilamina

I primi tentativi fatti per raggiungere la scissione di questo composto furono infruttuosi, sia per la debole funzione chimica che esso spiega, sia per la sua scarsa solubilità nei principali solventi indifferenti, difficoltà che avevano già impedito a Kossel (1) di raggiungere tale sdoppiamento. Giungemmo finalmente a trovare un metodo molto breve e comodo che conduce a questo risultato, ed il nostro lavoro era già finito quando apparvero le Note di F. Ehrlich (2) e di E. Fischer (3) sullo stesso argomento. Ma siccome il nostro metodo è diverso da quelli descritti da essi e si raccomanda per la sua speditezza, così crediamo bene nondimeno di pubblicarlo (4).

Scissione per mezzo dell'acido d.canfosolfonico. — Gr. 10 di acido canfosolfonico (5) si sciolgono in 60 cc. di acqua ed a questa soluzione si aggiungono gr. 6,5 di acido aminofenilacetico. Si scalda all'ebollizione fino a che tutto sia sciolto, la soluzione bollente si decolora con carbone animale e si filtra. Per raffreddamento cristallizzano bellissimi cristalli incolori o debolmente colorati in giallastro, rifrangenti, trimetrici. Dopo un paio di giorni la formazione di questi si arresta e la porzione così separatasi, spremuta

(1) Berichte, *24*, 4156 (1891).

(2) Chem. Zentralblatt, *1908*, I, 1632.

(3) Berichte. *41*, 1286 (1908).

(4) Un breve riassunto di questa Nota è già uscito nei Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft.

(5) Per la preparazione cfr. Reychler, Bull. Soc. chim., Paris [3] *19*, 120 (1898).

ed essiccata, rappresenta circa la metà del peso dei componenti disciolti. Le acque madri si mettono a concentrare nel vuoto su acido solforico.

Il composto cristallino si purifica dall'acqua e puro fonde a 210-212° con decomposizione.

Analisi: Sostanza 0,1444 gr.; CO_2 0,3082 gr.; H_2O 0,0916 gr.

Calcolato per $C_{18}H_{25}O_6NS$ %: C 56,39; H 6,53.

Trovato %: C 56,26; H 6,81.

I cristalli sono dunque formati da *canfosolfonato α-aminofenilacetico*

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot \\ | \\ CH\,.\,NH_2(C_{10}H_{15}O\,.\,SO_3H) \\ | \\ COOH \end{array}$$

Una soluzione acquosa contenente in 100 cc. gr. 2,0885 di questo sale, osservata in un tubo lungo 200 mm. manifesta una rotazione di — 1°,84, da cui:

$$[\alpha]_D = -44°,07$$

Di questo sale, che si può ottenere in cristalli assai grandi e molto ben formati, riportiamo qui appresso i dati cristallografici fornitici dal Prof. Ugo Panichi, al quale esprimiamo tutta la nostra viva gratitudine.

Sistema rombico.

a : b : c : = 0,45266 : 1 : 1,13328

Forme osservate (100), (011), (110), (210)

Il piano degli assi ottici è parallelo a (001): la bisettrice acuta coincide coll'asse a

Spigoli misurati	Numero	Angoli osservati				Angoli calcolati
		scelti per il calcolo	valori estremi		medie	
001 : 011	11	—	48°,15'	— 49°, 3'	48°,30'	48°,34',30"
001 : 012	12	—	29°, 8'	— 30°,23'	29°,49'	29°,32',15"
011 : 01̄1	9	82°,51',00"	82°,48'	— 83°,16'	83°, 3'	—
110 : 1̄10	12	48°,42',30"	48°,15' ½	— 48°,57'	48°,42'	—
110 : 011	4	—	72°,00'	— 72°,24'	72°,11'	71°,59',19"
110 : 012	4	—	77°,48'	— 78°,10'	78°, 1'	78°,16',12"

Il piano degli assi ottici giace secondo (100); la bisettrice acuta è parallela all'asse verticale.

Per ottenere da questo sale l'*aminoacido attivo libero* se ne tratta la soluzione concentrata e calda colla quantità corrispondente di soda caustica e precipita, con ottimo rendimento, l'acido libero in forma di scagliette madreperlacee o di aghi appiattiti e riuniti a rosetta, pochissimo solubili nell'acqua, di punto di fusione oltre i 300°, poco netto a causa della decomposizione a cui va soggetto il composto nel fondere (¹).

Analisi: sostanza 0,1659 gr.; CO_2 0,3838; H_2O 0,0890.

Calcolato per $C_8H_9O_2N$ %: C 63,57; H 5,96.

Trovato %: C 63,09; H 5,96.

Una soluzione acquosa contenente in 100 cc. gr. 0,7566 di questo composto, esaminata in un tubo lungo 500 mm., manifesta una rotazione di $-4°,20$, da cui:

$$[\alpha]_D = -111°,02$$

Il canfosolfonato meno solubile corrisponde dunque al simbolo (±) e fornisce l'*acido α-aminofenilacetico sinistrogiro*.

Le acque madri del canfosolfonato ora esaminato, concentrate nel vuoto su acido solforico conducono ad un residuo fluorescente, sciropposo, incristallizzabile, che, trattato con soda in quantità necessaria per neutralizzare l'acido canfosolfonico che esso contiene, fornisce piccola quantità dell'*acido α-amino-fenilacetico destrogiro*. Questo si purifica cristallizzandolo ripetutamente dall'acqua. Una soluzione acquosa contenente in 100 cc. gr. 0,6150 di questo acido, esaminata in un tubo lungo 200 mm., dà per α_D il valore $+1°,38$, da cui:

$$[\alpha]_D = +112°,18 \ (^2).$$

Tentativo di scissione colla bornilamina. — A maggiore conferma dei valori trovati volemmo tentare se la scissione si potesse raggiungere salificando l'acido aminico invece che con un acido con una base piuttosto forte, otticamente attiva, colla bor-

(¹) L'acido α-amino-fenilacetico col riscaldamento si trasforma in parte in benzilcarbamato di benzilammonio, in seguito a trasposizione molecolare ed a perdita di CO_2. Cfr. Tiemann, Berichte, *14*, 1969 (1881).

(²) F. Ehrlich (loc. cit.) per parziale fermentazione dell'acido racemico ottiene un acido sinistrogiro pel quale $[\alpha]_D = -90°,35$. E. Fischer (loc. cit.), operando la scissione sul derivato formilico, ottiene un acido pel quale, in soluzione acquosa, $[\alpha]_D = 112°,6 \ (\pm 3°)$, valore perfettamente concordante coi risultati da noi ottenuti.

nilamina. Sperimentammo con soluzioni acquose alcooliche che permettessero di mantenere in soluzione tanto la base, insolubile in acqua, quanto l'acido, insolubile in alcool, ma non raggiungemmo mai la formazione di un sale: ricristallizzavano inalterati o la base libera o l'aminoacido non salificato. L'acido α-aminofenilacetico si presta adunque più a far sali agendo come base (carbossil-benzilamina) che come acido.

La *scissione per mezzo dell'acido bromo-canfosolfonico* ci condusse invece a risultati molto concordanti con quelli già riferiti.

Fu impiegata una soluzione titolata contenente in un cc. 0,1 gr. di acido libero (1). A 310 cc. di questa soluzione si aggiungono gr. 15 di acido α-amino-fenilacetico racemico, sciogliendolo a blando calore. Si filtra e si concentra un po' a bagno maria. La soluzione limpida, giallastra, concentrata ulteriormente nel vuoto su acido solforico, depone croste di cristalli che si raccolgono e si spremono. Il prodotto cristallino si purifica dall'acqua tiepida nella quale è molto solubile. Non si scioglie affatto nella benzina, è invece estremamente solubile nell'alcool e nell'etere. Fonde a 65° nella sua acqua di cristallizzazione, poi si decompone a 200-210°.

Analisi: Sostanza 0,2462 gr.; CO_2 0,3786 gr.; H_2O 0,1309 gr.

Calcolato per $C_{18}H_{24}O_6NBrS + 3H_2O$ %: C 41,86; H 5,83.

Trovato %: C 41,94; H 5,90.

Gr. 0,5661 a 110° perdettero 10,8 % di acqua — Calc. 10,4 %.

Il composto è dunque *bromo-canfo-solfonato α-aminofenilacetico*:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CH.NH_2.(C_{10}H_{14}OBr.SO_3H) + 3H_2O \\ | \\ COOH \end{array}$$

Una soluzione contenente in 100 cc. gr. 3,0145 di questo sale, esaminata in un tubo lungo 200 mm., mostrava una rotazione di + 5°,18, da cui:

$$[\alpha]_D = + 85°,94.$$

Da questo sale, per mezzo della quantità corrispondente di soda

(1) Cfr. Kipping e Pope, Journ. Chem. Soc., *73*, 893. ecc.

caustica, si ricava l'*acido α-aminofenilacetico attivo libero* che si purifica e si analizza.

Sostanza 0,1462 gr.; CO_2 0,3444; H_2O 0,0800.

Calcolato per $C_8H_9O_2N$ %: C 63,57; H 5,96.

Trovato %: C 64 24; H 6,08.

Una soluzione acquosa contenente in 100 cc. gr. 0,7902 di acido libero, osservata in un tubo lungo 500 mm., mostrò una rotazione di $+4^0,42$, da cui:

$$[\alpha]_D = +111^0,87.$$

Il sale meno solubile corrisponde dunque al simbolo $\left(\begin{smallmatrix}+\\+\end{smallmatrix}\right)$ e fornisce l'*acido α-amino-fenilacetico destrogiro.*

Dalle acque madri di questo si ricava, ma in piccola quantità e commisto a molte impurezze l'*acido sinistrogiro* che, purificato, dette al polarimetro i seguenti valori:

Una soluzione acquosa contenente in 100 cc. gr. 0,1575 di composto, in un tubo lungo 200 mm. dà una rotazione di $-0^0,33$ da cui:

$$[\alpha]_D = -104^0,76.$$

I due metodi da noi impiegati per la scissione si completano a vicenda perchè col primo si ottiene, con ottimo rendimento l'acido sinistrogiro, e col secondo, pure con rendimento quasi teorico, l'acido destrogiro, mentre dalle rispettive acque madri si ottengono i rispettivi antipodi, ma soltanto in piccola quantità. Specialmente la scissione coll'acido canfosolfonico si raccomanda per la sua comodità e speditezza.

Sarebbe interessante esaminare se anche altri composti simili all'acido α-aminofenilacetico, formino coi due acidi solfonici da noi impiegati dei sali le cui rispettive solubilità siano favorevoli all'ottenimento di ambedue gli antipodi ottici in quantità quasi teorica.

Firenze, Istituto di Studii superiori, giugno 1908.

Sopra gli acidi idroftalici. La velocità di addizione del bromo alle anidridi tetraidroftaliche.

Nota VI di GINO ABATI.

(Giunta il 19 luglio 1908).

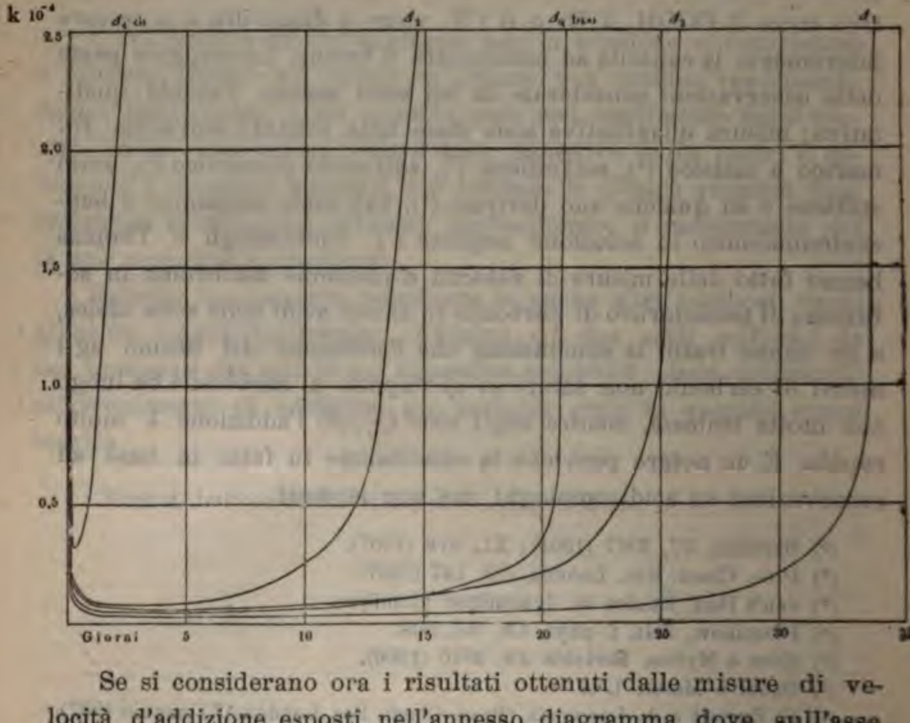
Come si sa da molto tempo, non tutti i composti contenenti l'aggruppamento etilenico addizionano bromo, od almeno non tutti l'addizionano con eguale facilità ed in analoghe condizioni; però non è cominciato che da poco uno studio sistematico delle influenze costitutive che possono favorire o, d'altra parte, impedire addirittura tale addizione, e si può dire per ora limitato alle ricerche di H. Bauer (¹) e di J. J. Sudborough e J. Thomas (²).

Bauer concluse, sia da qualche osservazione di altri che dalle proprie, che se nell'aggruppamento etilenico $\frac{R}{R}>C=C<\frac{R}{R}$ si vengono ad accumulare al posto di R dei radicali di carattere negativo come il COOH, il Br o il CN, viene a diminuire o a cessare interamente la capacità ad addizionare il bromo. La maggior parte delle osservazioni considerate da lui sono ancora d'indole qualitativa; misure quantitative sono state fatte soltanto sull'acido fumarico e maleico (³), sull'etilene (⁴), sull'acido cinnamico (⁵), sullo stilbene e su qualche suo derivato (⁶), sull'acido cinnamico e benzilidenmalonico in soluzione acquosa (⁷). Sudborough e Thomas hanno fatto delle misure di velocità d'addizione del bromo in soluzione di tetracloruro di carbonio su alcuni acidi della serie oleica, e ne hanno tratto la conclusione che l'addizione del bromo agli atomi di carbonio non saturi in $\alpha\beta$ rispetto al carbossile ha luogo con molta lentezza, mentre negli altri ($\beta\gamma, \gamma\delta$) l'addizione è molto rapida. È da notare però che la conclusione fu fatta in base ad osservazioni su acidi omologhi, ma non isomeri.

(¹) Berichte, *37*, 3317 (1904); XL, 918 (1907).
(²) Proc. Chem. Soc. London, *23*, 147 (1907).
(³) van't Hoff, Ètudes de dynamique chimique.
(⁴) Plotnikow, Zeit. f. phys. Ch. *53*, 605.
(⁵) Herz e Mylius, Berichte *39*, 3816 (1906).
(⁶) Bauer e Moser, l. c.
(⁷) E. Barrett e A. Lapworth (Proc. Chem. Soc. London 17 Gennaio 1907).

Nella presente Nota invece è presa in considerazione una serie di sostanze isomere, le anidridi tetraidroftaliche, in cui si presentano diversi casi di isomeria dovuti alla differente posizione del legame etilenico rispetto al gruppo negativo anidridico $\left.\begin{matrix}-CO\\-CO\end{matrix}\right>O$, onde vedere se l'influenza di tale aggruppamento si fa realmente sentire secondo la distanza, come dovrebb'essere in corrispondenza alla vigente teoria strutturale, o se invece ha un andamento diverso.

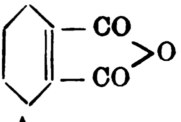
Riguardo all'addizione del bromo a dette anidridi e ai loro acidi corrispondenti non c'erano sinora che poche osservazioni d'indole qualitativa, che s'accordano però con quanto Bauer dedusse a proposito dell'influenza del carbossile; infatti Baeyer trovò che l'anidride Δ_1 non addiziona bromo, mentre l'addizionano gli acidi Δ_2 e Δ_4 trans, come pure l'anidride Δ_3 cis; l'acido Δ_4 cis e la sua anidride non furono sinora provati in proposito, e l'acido Δ_3 trans, previsto dalla teoria, è ancora ignoto.

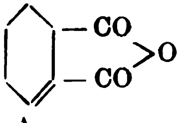


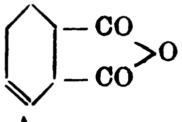
Se si considerano ora i risultati ottenuti dalle misure di velocità d'addizione esposti nell'annesso diagramma dove sull'asse

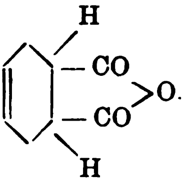
delle ordinate son rappresentati, moltiplicati per 10^{-4}, i valori di k (la costante calcolata in base all'equazione di second'ordine), e sull'asse delle ascisse il tempo in giorni, si vede che l'influenza dell'aggruppamento anidridico su quello etilenico non segue semplicemente il fattore della distanza nelle condizioni sperimentate.

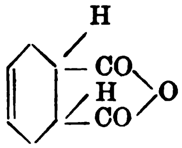
Infatti delle cinque anidridi esaminate:


Δ_1


Δ_2


Δ_3


Δ_4 trans


Δ_4 cis

per la Δ_1 che impiega 34 giorni a compiere l'addizione di tutto il bromo presente s'accorda l'osservazione di Bauer che l'accumularsi di gruppi negativi agli atomi di carbonio non saturi diminuisce o annulla la capacità di assumere bromo, giacchè la Δ_4 cis in meno di 3 giorni giunse alla fine della reazione; per le altre anidridi invece non si osserva un andamento corrispondente alla distanza fra i due aggruppamenti in questione.

Si trova invece una corrispondenza fra la durata della reazione e la costante di dissociazione dei rispettivi acidi, come risulta dal seguente specchietto:

		giorni			costante di dissociazione (K)
Anidride	Δ_1	33-34	acido	Δ_1	0,0590 (Ostwald) (1)
»	Δ_3	25-26	»	Δ_3	0,0581 (Abati) (2)
»	Δ_4 trans	20-21	»	Δ_4 trans	0,0118 (Ostwald) 0,0130 (Anna Dorn) (3)
»	Δ_2	14-15	»	Δ_2	0,0074 (Ostwald)
»	Δ_4 cis	2-3	»	Δ_4 cis	0,0062 (Anna Dorn)

Certamente non si può dedurre dall'indagine di una sola serie

(1) Baeyer, Annalen *269*, 163 (1892).
(2) Nota II, Gazz. chim. ital. *36*, *b*, 834 (1906).
(3) Inaug.-Dissertation, Zurigo 1905.

di composti isomeri una regola generale, ed io mi propongo di estendere tale studio a qualche altra categoria di anidridi e di acidi non saturi isomeri. Un parallelismo analogo però si trova in una memoria di Bauer sulla « Natura del legame doppio del carbonio » ([1]). Dopo aver esaminato qualitativamente l'azione del bromo sul nitrile α-fenilcinnamico, sull'etere α-cianocinnamico, sull'etere benzalmalonico e sui loro corrispondenti nitroderivati, egli conclude: « L'intensità crescente dell'influenza si lascia quindi esprimere dallo schema:

$$C^6H^5 \rightarrow COOR \rightarrow CN ».$$

E più avanti: « Se si confronta ora questa proprietà dei tre radicali menzionati col restante loro comportamento, si trova, p. es. nell'influenza sulle costanti di dissociazione, un andamento analogo di successione.

	K
Acido fenilacetico	0,00556
Semiestere dell'acido malonico .	0,045
Acido cianacetico	0,37

Ciò pure si può esprimere parimenti mediante lo schema:

$$C^6H^5 \rightarrow COOR \rightarrow CN$$

Si può quindi asserire che l'influenza sulla capacità di un doppio legame di carbonio di addizionare bromo dipende dall'azione negativante dei radicali combinati ai due atomi di carbonio, e la loro azione è tanto più forte quanto più negativanti essi agiscono nel restante loro comportamento ».

Per le anidridi e gli acidi tetraidroftalici si può dire in modo analogo che, *all'influenza del legame etilenico nell'esaltare l'elettroaffinità degli acidi secondo la successione:*

$$\Delta_4 \text{ cis} \rightarrow \Delta_2 \rightarrow \Delta_4 \text{ trans} \rightarrow \Delta_3 \text{ cis} \rightarrow \Delta_1$$

corrisponde nello stesso senso un'influenza dell'aggruppamento anidridico nel deprimere la capacità del legame etilenico ad addizionare bromo ([2]).

([1]) Journ. f. prakt. Ch. *72*, 201 (1905).

([2]) Nota. Una discordanza si avrebbe nel comportamento degli acidi maleico e fumarico; mentre il primo ha una costante di dissociazione maggiore,

È necessario qui osservare che la capacità di addizione varia anche colla natura degli addendi, sien questi elementi o radicali.

Per gli acidi tetraidroftalici fu già rilevato da Baeyer che soltanto il Δ_1 per azione a caldo dell'amalgama di sodio addiziona due atomi di idrogeno, gli altri non sono capaci di addizionarlo, o, per esser più esatti, la velocità d'addizione sarà probabilmente così piccola da non potersi praticamente constatare la formazione di acidi esaidroftalici, almeno nei limiti di tempo nei quali furono sinora condotte le esperienze. Risulta chiaramente da ciò la differenza di comportamento dell'addendo; e, almeno per quanto riguarda la serie degli acidi tetraidroftalici e i casi esaminati, si può dire che *la natura degli atomi di carbonio non saturi costituenti l'aggruppamento etilenico è tale che le influenze tendenti a deprimere la capacità di addizione per un elemento negativo tendono ad esaltare la capacità di addizione per un elemento positivo, e viceversa.*

PARTE SPERIMENTALE

(in collaborazione col laureando MAURO SOLIMENE).

Le esperienze esposte in questo lavoro sono state fatte usando come solvente il cloroformio, purificato dibattendolo prima con acido solforico diluito, indi con carbonato di potassio e distillandolo, dopo essiccamento, su cloruro di calcio.

Le soluzioni per le anidridi idroftaliche furono preparate in

---

van't Hoff a pag. 91 del suo « Dix années dans l'histoire d'une théorie » dice: « confrontando la velocità d'addizione del bromo presso gli acidi fumarico e maleico in circostanze perfettamente identiche, cioè in soluzioni acquose a concentrazione eguale, si vede una velocità superiore presso l'acido maleico (Étues de dynamique chimique, pag. 103) che presenta, come si sa, una stabilità d'inferiore ».

Non ho potuto consultare le ricerche originali in proposito; pure si può presumere che la presenza dell'alogeno nel caso dell'acido maleico abbia complicato il fenomeno, per la contemporanea trasformazione in acido fumarico. La presenza di sostanze estranee anche in piccola quantità si fa sentire notevolmente nelle misure di velocità di reazione, come hanno osservato p. es. Herz e Mylius (loc. cit.) per l'addizione del bromo all'acido cinnamico secondo il grado di purezza dell'alogeno. Anche nelle mie determinazioni, dal fatto che i valori di k non rimangono mai costanti nel caso dell'anidride Δ_4 malenoide, si può arguire con probabilità una complicazione del fenomeno nel senso di parziale trasformazione nel composto stereoisomero.

concentrazione $^1/_{100}$ molare e quella del bromo $^1/_{100}$ normale. La soluzione dell'anidride e quella del bromo, portate separatamente alla temperatura di 25°,0 in un termostato la cui temperatura rimaneva costante entro i limiti di $^1/_{10}$ di grado, venivano poi a volumi eguali, e precisamente nella quantità di 100 cm³ per ciascuna, mescolate rapidamente assieme in matracci verniciati completamente di nero all'esterno per escludere l'influenza della luce. Per la titolazione si prendevano colla pipetta 10,0 cm³ del liquido e, mescolati con 1 cm³ di soluzione di joduro di potassio al 5 %, si titolavano con soluzione di iposolfito circa N/200 usando 1 cm³ di soluzione di salda d'amido preparata secondo le indicazioni del Treadwell (¹). Poichè si era constatato che la soluzione di iposolfito sodico non manteneva il titolo costante nemmeno per alcuni giorni, essa veniva controllata ogni giorno con soluzione N/200 di bicromato di potassio, e in base al coefficiente ricavato si riducevano i valori trovati direttamente nelle titolazioni coll'iposolfito, ai valori N/200 che sono indicati nelle tabelle.

L'addizione degli alogeni all'aggruppamento etilenico corrisponde ad una reazione bimolecolare ed il suo decorso è di second'ordine, come fu già osservato dai precedenti sperimentatori; l'equazione che esprime i rapporti fra la quantità trasformata x, la quantità primitiva A delle sostanze reagenti e il tempo t (in minuti) è quindi:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(A - x)^2$$

e integrando:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{A(A-x)} \,.$$

In queste esperienze il numero di cm³ di iposolfito impiegati rappresenta la quantità che non ha reagito $A - x$, A essendo eguale a 10.

Anidride Δ_1.

Venne preparata secondo le indicazioni di Baeyer (²) partendo

(¹) Trattato di chimica analitica, II vol.
(²) Annalen, *258*, 203, (1890)

dall'acido Δ_2 tetraidroftalico grezzo riscaldato per un'ora da 220° a 230°. La massa fu trattata con acqua a b. m. per isolare l'anidride Δ_1 dalle altre eventualmente presenti che coll'acqua a caldo passano alla stato di acidi. L'anidride fu ripresa con benzolo anidro, indi con benzina anidra. Dopo svaporamento nel vuoto su paraffina, fu purificata con etere anidro al riparo dell'aria. Aveva il punto di fusione a 74°, lo stesso indicato da Baeyer.

Tempo	Iposolfito usato cm^3	$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x)a}$
5'	10,0	—
15'	10,0	—
80'	10,0	—
1433'	9,50	$0,03673.10^{-4}$
2810'	9,22	0,03010 »
5770'	8,70	0,02590 »
8645'	8,17	0,02591 »
11525'	7,58	0,02770 »
14445'	6,93	0,03067 »
17295'	6,34	0,03338 »
20230'	5,78	0,03609 »
23025'	5,12	0,04140 »
25985'	4,51	0,04685 »
28835'	4,01	0,05180 »
32145'	3,37	0,06120 »
35025'	2,77	0,07452 »
37485'	2,25	0,09189 »
41785'	1,37	0,1508 »
46095'	0,54	0,3801 »
49525'	0,0	—

Anidride Δ_2.

Fu preparata trattando a caldo l'acido Δ_2 con tre parti di clo-

ruro d'acetile fino a completa soluzione (¹). Distillato poco più della metà del cloruro d'acetile, il resto venne lasciato svaporare nel vuoto su calce. Il residuo fu purificato sciogliendolo in benzolo anidro, operando rapidamente data la grande tendenza di quest'anidride ad assumere acqua per passare allo stato di acido. Per aggiunte successive di ligroina anidra ed evaporazione nel vuoto su acido solforico e paraffina si separò l'anidride col punto di fusione a 77°. Baeyer indica 78°.

Tempo	Iposolfito usato cm^3	$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x)a}$
5'	9,80	4,081 . 10^{-4}
10'	9,78	2,249 »
15'30"	9,67	2,202 »
25'	9,61	1,623 »
40'	9,60	1,042 »
70'	9,55	0,6731 »
130'	9,55	0,3625 »
250'	9,40	0,2553 »
430'	9,30	0,1750 »
700'	9,05	0,1500 »
1380'	8,80	0,08806 »
2830'	8,15	0,08021 »
4260'	7,60	0,07413 »
5730'	6,97	0,07587 »
7080'	6,30	0,08295 »
10060'	4,75	0,1099 »
12935'	2,91	0,1884 »
15825'	1,64	0,3198 »
18710'	0,65	0,7638 »
21660'	0,0	—

(¹) Annalen, *258*, 202.

Anidride Δ_3 (cis).

L'anidride usata proveniva da una porzione ottenuta da me in collaborazione con L. de Bernardinis (¹) fra i prodotti di riduzione a caldo dell'acido ftalico. Fu ulteriormente purificata mediante il cloroformio da cui si ebbe con il punto di fusione a 70°-71°.

Tempo	Iposolfito usato cm³	$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x)a}$
5'	9,68	6,612 . 10^{-4}
11'	9,61	3,689 »
20'	9,60	2,083 »
35'	9,57	1,284 »
65'	9,56	0,7081 »
125'	9,45	0,4656 »
245'	9,39	0,2652 »
495'	9,26	0,1614 »
1435'	9,00	0,07743 »
4255'	8,08	0,05585 »
7215'	7,12	0,05606 »
10065'	6,25	0,05961 »
12815'	5,21	0,07175 »
16255'	4,10	0,08852 »
18710'	3,60	0,09502 »
23045'	2,48	0,1316 »
27355'	1,63	0,1877 »
31630'	0,90	0,3197 »
36010'	0,15	1,824 »
37450'	0,0	—

Anidride Δ_4 cis.

Venne ottenuta dall'acido Δ_4 trans separato dagli altri acidi idroftalici per la sua insolubilità nel cloruro d'acetile a temperatura

(¹) Nota I. Gazz. chim. ital. *36*, II, 824 (1906).

ordinaria. L'acido fu trattato per $^1/_4$ d'ora a ricadere con cinque parti di anidride acetica ([1]), che fu poi eliminata a caldo per distillazione a pressione ridotta. Il residuo fu ripreso con benzolo anidro e carbone animale, e riscaldato a ricadere; il filtrato per successiva aggiunta di ligroina anidra ed evaporazione nel vuoto su paraffina, lascia separare l'anidride col punto di fusione a 58°-59°, l'identica temperatura osservata da Baeyer.

Tempo	Iposolfito usato cm³	$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x)a}$
6'	9,70	5,155 . 10^{-4}
15'	9,64	2,490 »
30'	9,62	1,317 »
60'	9,51	0,8588 »
120'	9,45	0,4850 »
250'	9,16	0,3668 »
490'	8,65	0,3185 »
1345'	5,73	0,5541 »
2750'	1,56	1,967 »
4255'	0,0	—

Anidride Δ_4 trans.

Venne preparata facendo bollire l'acido Δ_4 trans per otto ore con tre parti di cloruro d'acetile ([2]). Svaporato questo nel vuoto su calce, l'anidride fu purificata con benzolo anidro e successive aggiunte di ligroina anidra. Fonde a 131°; Baeyer indica 140°.

([1]) Annalen, *269*, 203 (1892).
([2]) Annalen, *258*, 211.

Tempo	Iposolfito usato cm³	$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{(a-x)a}$
5'	9,85	3,497 . 10⁻⁴
10'	9,77	2,354 »
20'	9,77	1,177 »
40'	9,76	0,6148 »
70'	9,75	0,3663 »
140'	9,73	0,1982 »
280'	9,68	0,1181 »
560'	9,52	0,09003 »
1430'	9,30	0,05264 »
2860'	8,88	0,04410 »
4300'	8,45	0,04266 »
7180'	7,50	0,04643 »
10100'	6,51	0,05308 »
12995'	5,61	0,06022 »
15890'	4,68	0,07154 »
18675'	3,82	0,08663 »
21630'	2,80	0,1189 »
24485'	2,00	0,1634 »
27805'	1,22	0,2588 »
30675'	0,0	—

Istituto Chimico-Farmaceutico della R. Università di Napoli, giugno 1908.

Gruppo dell'isoftalacene. — Sulla struttura dello ftalacene.

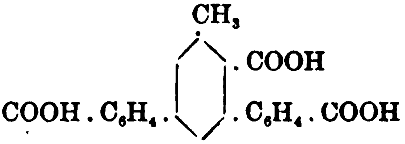
Nota II di G. ERRERA.

(Giunta il 21 luglio 1908).

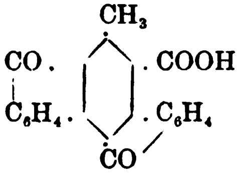
Nella mia prima Nota sulla struttura dello ftalacene (1), ho accennato alla formazione di un isomero dell'acido ftalaconcarbonico per riscaldamento con acido solforico del dimetadifeniltoluene-2.2'.2''-tricarbonico. Mi propongo in questa di chiarire la struttura del detto isomero, e la natura dei prodotti che risultano, oltre all'acido difeniltoluentricarbonico, nella fusione con potassa dell'acido ftalaconcarbonico.

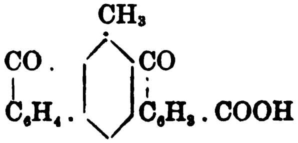
L'azione dell'acido solforico sopra una maggior quantità di acido difeniltoluentricarbonico, mi fornì un miscuglio di tre acidi monobasici isomeri, che sono riuscito a separare mediante cristallizzazione degli eteri etilici corrispondenti. Di questi tre eteri, l'uno non è altro che lo ftalaconcarbonico primitivo, il secondo è quello cui fu già accennato nella Nota precedente, il terzo un isomero che si forma in quantità assai minore degli altri due.

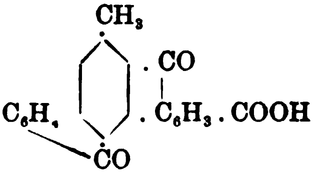
Ora poichè la reazione dell'acido solforico sul difeniltoluentricarbonico



consiste nell'eliminazione di due molecole d'acqua, è chiaro che essa non può dare presumibilmente origine che ai tre acidi seguenti:



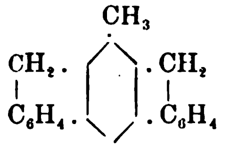




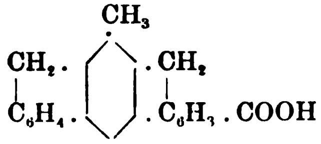
(1) Gazz. chim. ital., *37* (II) 624 (1907).

Il primo è appunto l'acido ftalaconcarbonico, rimangono per gli altri due acidi le altre due formule. Ma l'etere già descritto nella Nota precedente dà per riduzione con acido iodidrico e fosforo un idrocarburo isomero, non identico allo ftalacene, idrocarburo che chiamo perciò isoftalacene, e che non può provenire che da un acido della formula seconda, mentre che acidi delle forme prima e terza non possono dare, per eliminazione di anidride carbonica e riduzione, altro che ftalacene. Per il terzo acido rimane disponibile la terza formula, che gli attribuisco solo per esclusione, non avendo potuto constatare, in causa della piccolissima quantità a mia disposizione, se realmente lo si possa ridurre a ftalacene. In base poi alle formule di struttura così stabilite chiamo etere isoftalaconcarbonico quello che per riduzione dà l'isoftalacene, e ftalaconisocarbonico il terzo.

Nella riduzione dell'etere isoftalaconcarbonico, insieme all'isoftalacene



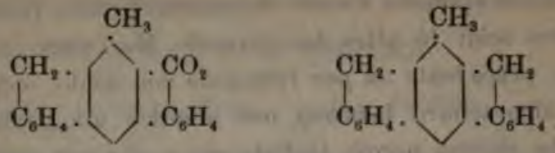
risulta costantemente un acido monobasico, che non può essere che l'isoftalacencarbonico della formula



Notisi come la eliminazione di anidride carbonica nella riduzione dell'etere isoftalaconcarbonico avviene meno facilmente che in quella dello ftalaconcarbonico, dove come unico prodotto si ha ftalacene. L'acido isoftalacencarbonico, benchè pochissimo solubile nell'alcool, si lascia facilmente e quasi completamente eterificare col metodo di Fischer, il che conferma la struttura attribuitagli.

Nello stesso modo che dallo ftalacene si ha per ossidazione moderata l'ossido di ftalacene (1) e per ossidazione più energica lo ftalacone (2), dall'isoftalacene si ottengono i corrispondenti ossido di isoftalacene ed isoftalacone

(1) Gabriel, Ber., *17*, 1390 (1884).
(2) Errera, loco citato.

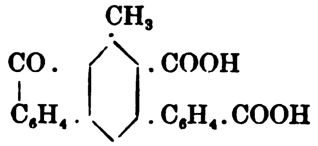


In base alle formule che ad essi attribuisco, l'isoftalacene, il suo ossido e l'isoftalacone sarebbero quindi 2.3.5.6-diortobenzilentoluene, 2.3.5.6-ortobenzilenbenzoilentoluene e 2.3.5.6-dibenzoilentoluene.

Più comodamente e con maggior rendimento che dall'acido difeniltoluentricarbornico, si può ottenere l'acido isoftalaconcarbonico partendo dal prodotto greggio della fusione con potassa dell'acido ftalaconcarbonico, purchè in essa la temperatura non oltrepassi i 250°. Dalla sostanza, che risulta dal detto prodotto per riscaldamento con acido solforico concentrato, si può isolare una piccola porzione insolubile nelle basi, che è un miscuglio di isoftalacone e di un'altra sostanza, probabilmente ftalacone. La parte solubile nelle basi dà eterificata un miscuglio dal quale si possono isolare gli eteri ftalaconcarbonico ed isoftalaconcarbonico. Non ho potuto constatare in queste circostanze la formazione del terzo isomero, l'etere ftalaconisocarbonico.

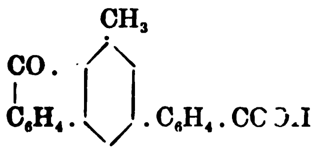
Questi risultati permettono sino ad un certo punto di interpretare l'andamento della fusione con potassa dell'acido ftalaconcarbonico. Anzitutto il formarsi dello ftalacone e dell'isoftalacone, quando si fa agire acido solforico sul prodotto greggio di fusione, dimostra che essa è accompagnata da eliminazione parziale di anidride carbonica; e il carbossile che si stacca è probabilmente quello contenuto primitivamentenel l'acido ftalaconcarbonico, poichè esso si stacca pure molto facilmente nella riduzione a ftalacene. Questa perdita di anidride carbonica spiega lo scarso rendimento in acido difeniltoluentricarbonico.

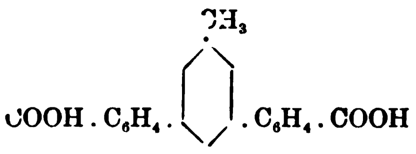
Siccome poi il prodotto che si ottiene dalla fusione a non più di 250° contiene assai meno acido difeniltoluentricarbonico, di quando la temperatura arriva a 300°, e per trattamento ulteriore con acido solforico non dà in quantità apprezzabile l'acido ftalaconisocarbonico, è probabile che esso consti principalmente dell'acido



Da questo, che sarebbe perciò il primo prodotto di idratazione dell'acido ftalaconcarbonico, può risultare per disidratazione tanto l'acido ftalaconcarbonico, che l'isoftalaconcarbonico.

Accanto ad esso vi sarebbero l'uno, o l'altro, od ambedue gli acidi

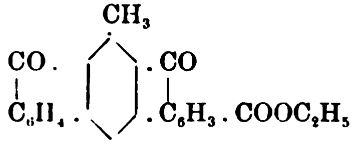




capaci entrambi di dare origine per eliminazione di acqua allo ftalacone e all'isoftalacone.

PARTE SPERIMENTALE.

Etere isoftalaconcarbonico



Il metodo migliore di preparazione consiste nel partire dal prodotto di fusione con potassa dell'acido ftalaconcarbonico ([1]), curando che la temperatura del bagno d'olio non superi i 250°; si può anche limitare la quantità di potassa a 300 grammi per 30 d'acido. Anche in questo caso, purchè si continui sufficientemente il riscaldamento, il sale potassico si rapprende alla fine in una massa vischiosa, che si può facilmente separare dalla base fusa. La si discioglie in acqua, si aggiunge acido solforico, in modo però che il liquido rimanga ancora alcalino, si fa bollire con carbone animale, si filtra, si acidifica fortemente, e il precipitato bene asciutto si riscalda a bagno maria per tre ore circa con un peso

([1]) Gazz. chim. ital., *37* (II) 628.

decuplo di acido solforico concentrato. Si potè constatare che i-prodotto risultante dalla fusione con potassa, a temperatura rella tivamente bassa, dell'acido ftalaconcarbonico contiene poco acido difeniltoluentricarbonico, poichè la soluzione in acido acetico concentrato si intorbida leggermente, e solo dopo qualche giorno, mentre quando vi è maggior quantità d'acido difeniltoluentricarbonico, come avviene quando la temperatura sale a 300°, l'intorbidamento incomincia dopo poche ore, ed è assai più forte.

Si versa nell'acqua la soluzione solforica raffreddata, e il precipitato giallo bruno che si separa si lava e si tratta quindi con potassa diluita in leggero eccesso. Una piccola parte rimane indisciolta, alla soluzione filtrata e bollente si aggiunge nitrato di argento; il sale così ottenuto si raccoglie su filtro, si spreme alla pompa, si dissecca in istufa a 100°, si polverizza finissimamente, e si tratta con ioduro di etile in grande eccesso. Avviene una reazione energica, che si completa riscaldando per un paio d'ore a ricadere, si scaccia quindi l'ioduro d'etile inalterato ed il residuo si estrae dapprima con benzina, poi ripetutamente con xilene bollente, finchè questo non si colori più in giallo. Se l'operazione fu condotta bene la soluzione xilenica, concentrata, se occorre, lascia depositare l'etere isoftalaconcarbonico abbastanza puro, mentre si può ricavare una nuova quantità di prodotto concentrando la soluzione benzinica. Da questa poi per ulteriore concentrazione cristallizza una nuova sostanza molto più solubile, che fu riconosciuta come etere ftalaconcarbonico; rimaneun residuo bruno incristallizzabile.

L'etere isoftalaconcarbonico si purifica per cristallizzazione dallo xilene, e successivamente dall'acido acetico. Si presenta sotto forma di aghetti splendenti, color giallo d'oro, fondenti alla temperatura corretta di 316°, pochissimo solubili nell'alcool e nella benzina, meglio nell'acido acetico, ancor di più nello xilene bollente. La sostanza prima dell'analisi fu disseccata a 160° senza che perdesse di peso.

Da gr. 0,2360 dell'etere risultarono gr. 0,1002 d'acqua e gr. 0,6783 di anidride carbonica. E in cento parti

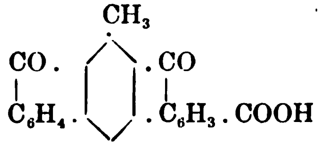
Calcolato per $C_{24}H_{16}O_4$: C 78,26 ; H 4,35 ; O 17,39.

Trovato : C 78,38 ; H 4,71 ; O 16,91.

Per ciò che riguarda il rendimento esso è sempre scarso, poi-

chè partendo da 46 gr. di etere ftalaconcarbonico ottenni 8 gr. di etere isoftalaconcarbonico e riottenni 6 gr. circa dell'etere primitivo: il che corrisponde ad un rendimento del 20 % circa.

Acido isoftalaconcarbonico



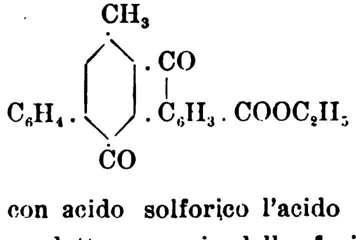
La saponificazione dell'etere isoftalaconcarbonico si fa, come per lo ftalaconcarbonico, sciogliendolo cioè a bagno maria in molto acido solforico concentrato (50 parti circa). La reazione avviene però molto più difficilmente e richiede parecchie ore; l'etere non si discioglie che poco a poco in un liquido rosso bruno, che verso a fine dell'operazione si rapprende nuovamente, poichè si separa l'acido ancor meno solubile. Si versa nell'acqua ed il precipitato ben lavato si cristallizza da molto xilene, od acido acetico. L'acido isoftalaconcarbonico si presenta sotto forma di cristallini minuti, giallo bruni, a contorno irregolare, fonde a 370° circa decomponendosi, è poco solubile nei solventi ordinari, anche a caldo, si discioglie facilmente nella potassa e nella soda diluita, ma un eccesso della base riprecipita il sale.

Da gr. 0,2095 di sostanza si ebbero gr. 0,0701 d'acqua e gr. 0,5940 di anidride carbonica. E in cento parti:

Calcolato per $C_{22}H_{12}O_4$: C 77,65; H 3,53; O 18,82.

Trovato: C 77,33; H 3,72; O 18,95.

Etere ftalaconisocarbonico



Se si disidrata con acido solforico l'acido difeniltoluentricarbonico, anzichè il prodotto greggio della fusione con potassa a 250° dell'acido ftalaconcarbonico, e si procede precisamente come fu indicato dianzi, insieme agli eteri ftalaconcarbonico ed isofta-

laconcarbonico si vede formarsi una nuova sostanza, ancor meno solubile nello xilene, e che si deposita quindi per prima sotto forma di polvere cristallina La si purifica mediante lo xilene, e si ottengono così dei cristallini splendenti, color giallo d'oro, poco solubili nei solventi ordinari, fondenti alla temperatura corretta di 329°-330°. L'analisi diede i numeri richiesti da un isomero degli eteri precedenti.

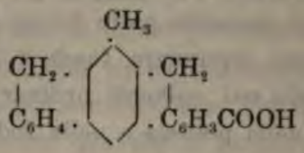
Da gr. 0,1717 di sostanza risultarono gr. 0,0667 d'acqua e gr. 0,4947 di anidride carbonica. E in cento parti

Calcolato per $C_{24}H_{16}O_4$: C 78,26; H 4,35; O 17,39.

Trovato: C 78,58; H 4,32; O 17,10.

La piccolissima quantità di sostanza a mia disposizione non mi permise di studiarla ulteriormente, posso dire soltanto che si saponifica anch'essa per azione dell'acido solforico concentrato, e che si ottiene un acido che rassomiglia nell'aspetto all'acido isoftalaconcarbonico, ma è ancor meno solubile nei solventi ordinari.

Acido isoftalacencarbonico



L'etere isoftalaconcarbonico fu ridotto riscaldandolo in tubo chiuso, per tre a quattro ore, a 170°-175°, con una parte di fosforo rosso e sette di acido iodidrico p. e. 127°. Il prodotto della reazione, liberato dall'acido iodidrico, fu fatto bollire con una soluzione diluita di idrato potassico, ed il residuo bene asciutto fu estratto con benzina. Da gr. 8 di etere si ottennero gr. 5,7 di sostanza solubile, e gr. 1,3 di insolubile nelle basi. La porzione precipitata acidificando la soluzione potassica, venne purificata per cristallizzazione dall'acido acetico. L'analisi diede i numeri richiesti dall'acido isoftalacencarbonico.

Da gr. 0,2080 di sostanza risultarono gr. 0,0972 d'acqua e gr. 0,6437 di anidride carbonica. E in cento parti

Calcolato per $C_{22}H_{16}O_2$: C 84,61; H 5,13; O 10,26.

Trovato: C 84,40; H 5,19; O 10,41.

L'acido isoftalacencarbonico si presenta sotto forma di fogliolinе, od aghetti, leggermente colorati in giallo, fondenti alla tem-

peratura corretta di 286°-287°; siccome però il colore varia di intensità a seconda delle preparazioni, non è improbabile dipenda da impurezze che non sono riuscito a separare. L'acido è insolubile nell'acqua, poco solubile nell'alcool, nella benzina e nello xilene, un po' di più nell'acido acetico; si discioglie facilmente nella soda e nella potassa diluite, anche un leggero eccesso della base diminuisce però di molto la solubilità del sale.

Sale di sodio $C_{22}H_{15}O_2Na + 4\ ^1/_2\ H_2O$. — Fu preparato neutralizzando l'acido con carbonato di sodio; si separò per concentrazione della soluzione in cristalli giallastri, minutissimi, mal formati, che diedero all'analisi i risultati seguenti:

Gr. 0,4202 del sale perdettero a 130° gr. 0,0815 d'acqua, e lasciarono dopo calcinazione con acido solforico gr. 0,0682 di solfato sodico. E in cento parti:

Calcolato per $C_{22}H_{15}O_2Na + 4\ ^1/_2\ H_2O$: H_2O 19,52; Na 5,54.
Trovato: H_2O 19,40; Na 5,26.

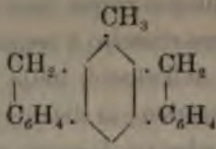
Etere etilico $C_{22}H_{15}O_2 . C_2H_5$. — Un grammo e mezzo dell'acido vennero sospesi in 50 grammi di alcool assoluto, contenenti gr. 5 di acido solforico, e fatti bollire a ricadere per dieci ore circa. La eterificazione avviene senza che il liquido si faccia limpido, e ciò a cagione della poca solubilità, tanto dell'acido che dell'etere; si vedono scomparire poco a poco i cristalli allungati dell'acido, e venir sostituiti da quelli granulari dell'etere. La eterificazione è quasi completa, poichè la sostanza che si ottiene, dopo scacciato l'alcool e lavato con acqua, è quasi del tutto insolubile nelle basi. Dopo trattata con carbonato sodico bollente la si cristallizza dall'acido acetico, da cui si deposita sotto forma di polvere cristallina, leggermente colorata in giallo sporco.

Da gr. 0,2187 di sostanza si ebbero gr. 0,1192 d'acqua e gr. 0,6771 di anidride carbonica. E in cento parti

Calcolato per $C_{24}H_{20}O_2$: C 84,71; H 5,88; O 9,41.
Trovato: C 84,44; H 6,05; O 9,51.

L'etere isoftalacencarbonico fonde alla temperatura corretta di 172°-173°, è pochissimo solubile nell'alcool, mediocremente nell'acido acetico, molto nella benzina.

Isoftalacene



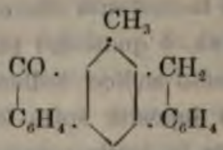
Il prodotto insolubile nelle basi che si forma insieme all'acido isoftalacencarbonico, nella riduzione dell'etere isoftalaconcarbonico, è l'isoftalacene. Lo si può pure ottenere con ottimo rendimento dall'acido isoftalacencarbonico, mescolandolo con parecchie volte il suo peso di polvere di zinco, e distillando a secco il miscuglio per piccole porzioni in tubo da saggio. L'idrocarburo si deposita sulle pareti fredde del tubo, in parte sotto forma di fiocchi, in parte di un liquido che solidifica tosto cristallizzando. L'isoftalacene si purifica cristallizzandolo dall'acido acetico o dalla benzina. All'analisi diede i risultati seguenti:

Da gr. 0,2066 di sostanza si ebbero gr. 0,1158 d'acqua e gr. 0,7121 di anidride carbonica. E in cento parti

Calcolato per $C_{21}H_{16}$: C 94,03; H 5,97; trovato: C 94,00; H 6,23.

L'isoftalacene è poco solubile nell'alcool, mediocremente nell'acido acetico, molto di più nella benzina. Cristallizza in laminette appena colorate in giallo paglierino, che fondono alla temperatura corretta di 222°.

Ossido di isoftalacene



L'ossido di isoftalacene risultò come prodotto secondario in una preparazione diretta ad ottenere il biossido. Due grammi di isoftalacene vennero ossidati in soluzione acetica a bagno maria, con sei grammi di bicromato potassico finamente polverizzato. Si sospese il riscaldamento allorquando le particelle di bicromato erano completamente scomparse, si concentrò il liquido e lo si lasciò raffreddare. Si separarono delle foglioline color giallo d'oro, discretamente solubili nell'acido acetico, che furono ricristallizzate dallo stesso solvente ed analizzate.

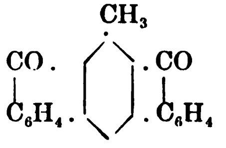
Da gr. 0,1220 di sostanza si ebbero gr. 0,0594 d'acqua e gr. 0,3973 di anidride carbonica. E in cento parti

Calcolato: per $C_{21}H_{14}O$: C 89,36; H 4,97; O 5,67.

Trovato: C 88,80; H 5,41; C 5,79.

I numeri ottenuti, pure essendo quello per il carbonio alquanto inferiore a quanto richiede la teoria, non lasciano alcun dubbio sulla natura della sostanza, che forse contiene come impurezza un po' di biossido. Anche il punto di fusione 216°-218° un po' più basso di quello dell'idrocarburo corrispondente, mentre il punto di fusione dell'ossido di ftalacene supera di una quarantina di gradi quello dello ftalacene, fa sospettare la presenza di piccole quantità di una sostanza estranea.

Isoftalacone



La soluzione acetica, dalla quale s'era separato l'ossido di isoftalacene, fu riscaldata di nuovo a ricadere dopo avervi aggiunti altri 6 grammi di bicromato potassico. Durante la ossidazione incominciò a depositarsi una polvere gialla cristallina, e si continuò il riscaldamento fino a completa scomparsa del bicromato. Si concentrò fortemente, si filtrò, si lavò prima con acqua pura, poi con acqua leggermente alcalina, e la sostanza così ottenuta fu cristallizzata successivamente dall'acido acetico, dallo xilene e dall'anilina.

Da isoftalacone è pure in parte costituita la porzione insolubile nelle basi. che si ottiene quando si tratta con acido solforico il prodotto risultante dalla fusione con potassa dell'acido ftalaconcarbonico. Da tale porzione si elimina mediante lo xilene bollente una polvere bruna insolubile; il liquido contiene ora un miscuglio costituito principalmente da due sostanze, l'una più solubile nella benzina, nello xilene, nell'acido acetico, nell'anilina, l'altra meno. La loro separazione è faticosa, ed il solvente che meglio vi si presta è l'anilina. Se infatti si lascia raffreddare una soluzione non troppo concentrata, si separa dapprima in bei cristalli la sostanza meno solubile, e se al momento opportuno si filtra rapidamente alla pompa, incomincia a depositarsi in cristalli assai più

piccoli la sostanza più solubile. Ripetendo più volte l'operazione si riesce ad ottenere da un lato isoftalacone perfettamente puro, dall'altro una sostanza, che diede all'analisi risultati poco soddisfacenti, ma che per il complesso delle sue proprietà ha tutta la apparenza di ftalacone ancora impuro.

Delle due analisi seguenti la prima si riferisce ad isoftalacone ottenuto per ossidazione dell'isoftalacene, la seconda ad isoftalacone ottenuto per disidratazione del prodotto di fusione con potassa dell'acido ftalaconcarbonico.

I. Da gr. 0,2153 di sostanza risultarono gr. 0,0814 d'acqua e gr. 0,6745 di anidride carbonica.

II. Da gr. 0,2003 di sostanza risultarono gr. 0,0797 d'acqua e gr. 0,6254 di anidride carbonica. E in cento parti

	Trovato		Calcolato per $C_{21}H_{12}O_4$
	I	II	
C	85,43	85,15	85,14
H	4,21	4,42	4,05
O	10,36	10,43	10,81

L'isoftalacone è pochissimo solubile nell'alcool e nell'acido acetico (un litro di acido acetico bollente ne discioglie circa un grammo), di più nella benzina, meglio ancora nello xilene, molto nella nitrobenzina e nell'anilina bollenti; si separa però quasi completamente per raffreddamento. Da tutti i solventi adoperati, meno l'anilina, ha tendenza a depositarsi in cristalli minutissimi; dall'anilina invece cristallizza in begli aghi splendenti color giallo d'oro, che fondono alla temperatura corretta di 355°-356°.

Messina, Laboratorio di chimica generale della R. Università, giugno 1908.

Sull'origine dell'acido borico nei soffioni della Toscana.

Nota di R. NASINI.

(Giunta il 30 luglio 1908).

In un mio lavoro intitolato: *I soffioni boraciferi e la industria dell'acido borico in Toscana*, da me presentato al VI Congresso internazionale di Chimica applicata, tenuto in Roma nel 1906, e pubblicato prima a parte coi tipi dell'Accademia dei Lincei

è poi comparso negli Atti del Congresso stesso, riferendo sulle varie ipotesi escogitate per spiegare la formazione dei soffioni boraciferi e brevemente discutendone, io parlai anche di una ipotesi dell'ing. E. Perrone e così mi espressi:

« Un'altra ipotesi che sembra offrire un maggior grado di possibilità è quella di attribuire l'origine dell'acido borico alle tormaline. Dalla temperatura che hanno i soffioni, e da altre considerazioni di ordine geologico risulterebbe che essi vengono da profondità assai grande, da più migliaia di metri. I nostri studii sulla radioattività, la quale è specialmente in connessione con rocce antiche e non sedimentarie, conferma questa supposizione. D'altra parte, tra i diversi minerali, le tormaline sono assai ricche in boro. Di una connessione tra l'acido borico e le tormaline già si trovano accenni in un lavoro di Pilla ([1]), sul quale richiamò la mia attenzione l'on. Ginori Conti: il Pilla così si espresse: « La dipendenza dei soffioni toscani dalle eruzioni granitiche porfiriche di Maremma è dimostrata ancora dall'abbondanza della tormalina nei graniti e ne' porfidi di quel paese. Tutti sanno che l'acido borico fa parte della composizione di questo minerale e ciò stabilisce un bellissimo nesso tra la produzione dell'acido borico nei soffioni e le eruzioni granitiche e porfiriche di Maremma ». Alle possibili relazioni tra l'acido borico e la tormalina hanno alluso anche altri autori come il Bischof e A. D'Achiardi, ma è merito dell'ing. Eugenio Perrone di avere nettamente formulata l'ipotesi che l'origine dei soffioni sia proprio da ricercarsi nell'azione dell'acqua sulle tormaline che si trovano nel granito ([2]).

« Le ragioni che egli adduce sono principalmente queste: 1° che la temperatura originale dei vapori non può essere inferiore ai 250° e che per conseguenza i vapori debbono venire da una profondità fra gli 8000 e i 5000 metri; 2° che a quella profondità con tutta probabilità si trovano nella regione le rocce granitiche tormalinifere, il cui tipo predominante ha i caratteri specifici dei graniti dell'Elba, del Giglio, di Gavorrano e di Campiglia; 3° che le tormaline sono assai ricche di boro; quella verde dell'Elba contiene 7,58 di anidride borica, quella nera nel Giglio 5,56.

« Questa ipotesi dell'ing. Perrone resterebbe anche avvalorata

([1]) Prof. Leopoldo Pilla, *Breve cenno sopra la ricchezza minerale della Toscana*, pag. 157. Pisa, 1845, presso Rocco Vannucchi.

([2]) *Carta idrografica d'Italia. Fiora, Chiarone*, ecc., pag. 256. Roma, 1904.

dal fatto che i graniti tormaliniferi dell'Elba, da noi appositamente esaminati, sono notevolmente radioattivi, tra le rocce comuni. Inoltre, contrariamente ai resultati negativi ottenuti dal Bechi, il quale disse di avere esaminato anche le tormaline dell'Elba, noi facendo passare vapor d'acqua riscaldata ad elevata temperatura sopra le tormaline tolte da questi graniti abbiamo ottenuto acido borico nell'acqua di condensazione; in altre prove abbiamo visto che in tal modo si possono ottenere prodotti gassosi radioattivi. Le nostre esperienze avvalorerebbero quindi assai l'ipotesi dell'ing. Perrone.

« Se poi tanto l'acido borico dei soffioni quanto il boro della tormalina abbiamo una provenienza più profonda, vale a dire dal magma contenente vapor d'acqua e acido borico, cosicchè acido borico dei soffioni e tormalina abbiano una comune origine invece che l'uno derivato dall'altra, è cosa che naturalmente non può restare che indecisa.

« Certo è però che l'ipotesi del Perrone si presenta come la più ragionevole, perchè essa invoca l'esistenza di un minerale di boro che realmente esiste, ed esiste con molta probabilità alla profondità da cui presumibilmente provengono i vapori: inoltre questo minerale dà per azione del vapor d'acqua acido borico e può impartire la radioattività ai gas e vapori che poi escono dalla terra. Bene inteso che gli altri prodotti contenuti nei vapori dei soffioni possono avere un'origine assai differente e più superficiale, così l'anidride carbonica dalla decomposizione dei calcari, il metano, il petrolio e l'ammoniaca da decomposizione di sostanza organica, l'idrogeno solforato dall'azione dell'anidride carbonica e del vapore d'acqua sui solfuri e così via dicendo ».

È facile vedere che io parlai come chimico e non come geologo o mineralogista, non avendo come tale la più piccola competenza: io dissi sostanzialmente: questa ipotesi si presenta meglio delle altre, giacchè realmente il granito tormalinifero può essere abbastanza ricco in boro; per azione dell'acqua in vapore su di esso si ha acido borico: inoltre questo granito è radioattivo: quindi i gas che si hanno per azione del vapor d'acqua su di esso possono essere pure radioattivi e radioattivi sono i gas dei soffioni.

Geologi e mineralogisti credono non sufficiente l'ipotesi del Perrone ed io, come è ben naturale, non ho nulla da obiettare. Il prof. G. D'Achiardi, che mi ritiene quasi autore dell ipotesi in-

sieme coll'ing. Perrone, mentre io non ho fatto che esaminarla dal solo punto di vista dal quale un chimico poteva esaminarla, in una sua interessante Memoria (1) espone, con molto acume e molta dottrina, le ragioni per le quali ritiene che essa non sia sostenibile, e tra queste la principale, alla quale si associa quell'insigne geologo che è Bernardino Lotti, è la seguente (2), che è « insufficiente il materiale tormalinico dei graniti terziarii alla somministrazione dell'acido borico ai soffioni, perchè questi graniti, non sono tormaliniferi, almeno in modo visibile, che nelle parti periferiche e nei filoni pegmatitici ». E, ripeto, io proprio non ho nulla da dire nè prò nè contro, limitandomi ad affermare che qualitativamente dai graniti tormaliniferi contenenti boro si ha per azione del vapore d'acqua acido borico e si possono avere gas radioattivi. Del rimanente credo che la questione vada esaminata ancora più profondamente e mi riservo di sottoporre alcuni graniti tormaliniferi a quei processi di distillazione di cui si è occupato con tanto successo A. Gauthier nei suoi ultimi lavori. Ma c'è un punto nella Memoria del D'Achiardi che non posso lasciare senza risposta. Egli dice (p. 14 della Memoria): « aggiungerò che la radioattività riscontrata da Nasini per le emanazioni dei soffioni, per il granito tormalinifero dell'Elba e per i prodotti di decomposizione delle tormaline, non è certo un carattere che possa servire a stabilire fra essi un legame. Altrimenti tutte le sorgenti termominerali, tutte le emanazioni gassose dovrebbero provenire da rocce granitiche, essendo tutte più o meno radioattive! Invece il carattere della radioattività, così costante nelle emanazioni gassose, come nelle rocce ipogee, può esserci, se mai, di appoggio a farci ritenere il fenomeno dei soffioni boriferi come un fenomeno puramente vulcanico ».

Io non so perchè il chiarissimo e carissimo Collega faccia dei ragionamenti così... così strani e poi li attribuisca a me. Io dissi: se i vapori provengono da graniti tormaliniferi questa ipotesi potrebbe spiegare anche la radioattività che essi vapori posseggono: giacchè qualunque ipotesi si faccia bisognerà bene, perchè sia

(1) G. D'Achiardi, *Considerazioni critiche sulla origine dell'acido borico nei soffioni boriferi della Toscana*. Atti della Soc. toscana di scienze naturali. Mem. Vol. XXIII anno 1907.

(2) B. Lotti, *Sulla provenienza dell'acido borico nei soffioni della Toscana*, Rassegna mineraria dell'industria chimica XXVI, n. 14, 11 maggio 1907.

completa, che essa renda conto anche della radioattività e l'ipotesi del Perrone ne rende conto, mentre non ne renderebbe conto p. es. l'ipotesi del Bechi riguardante i serpentini. Io non mi sono mai sognato di fare questo bel ragionamento; i graniti tormaliniferi sono attivi; i gas dei soffioni sono attivi; quindi questi derivano da quelli. Non sono ancor giunto — sebbene non più giovanissimo — a fare certi ragionamenti! L'ipotesi del Perrone non urta contro il ragionamento molto ovvio che, i gas essendo radioattivi si deve attribuire loro un'origine che spieghi la loro radioattività. Ma ci sono tante rocce radioattive che non sono graniti e ci sono tanti graniti che non sono radioattivi, e questo ben sa il chiarissimo Collega, il quale, leggendo i miei lavori, si persuaderà che questo da un pezzo sapeva anch'io per esperienze fatte su diverse diecine di minerali e di rocce!

Pisa, Istituto di chimica generale della R. Università.

Sull'acido dicloropalladoso.

Nota di I. BELLUCCI e P. DE CESARIS.

Da ricerche compiute in questi ultimi anni è risultato che esistono alcuni cloruri metallici (ed anche bromuri e joduri), i quali, sciogliendosi in acqua, non vi subiscono, come la grande generalità degli alogenuri, una dissociazione elettrolitica ed eventualmente idrolitica, ma, conservando strettamente collegati gli atomi dell'alogeno all'atomo del metallo, si combinano con l'acqua stessa per formare degli speciali idrati (Anlagerungshydrate) che hanno netta funzione di acidi.

Il primo esempio di tale comportamento è stato offerto dal cloruro platinico $PtCl_4$, il quale, a contatto dell'acqua, si combina con due molecole di questa per formare il biidrato $Cl_4Pt(OH_2)_2$:

$$Cl_4Pt + 2OH_2 = Cl_4Pt \begin{matrix} \cdot OH_2 \\ \cdot OH_2 \end{matrix}$$

Mercè questo processo di addizione i quattro atomi di cloro del cloruro platinico non assumono alcun carattere ionico, ma rimangono in intimo legame con l'atomo del platino, mentre l'acqua, che è di per se stessa tanto poco dissociata nel senso elettrolitico, aumenta in modo considerevole la sua dissociazione, di modo che l'idrato formatosi si comporta come un acido bibasico:

$$Cl_4Pt \begin{matrix} \cdot \bar{O}H)\overset{+}{H} \\ \cdot \bar{O}H)\overset{+}{H} \end{matrix}$$

Aggiungendo infatti del nitrato di argento ad una soluzione acquosa di cloruro platinico, non precipita cloruro d'argento, ma si genera un compòsto della formola:

$$Cl_4Pt \genfrac{}{}{0pt}{}{: OH . Ag}{: OH \cdot Ag}$$

vale a dire il sale d'argento dell'acido bibasico $[PtCl_4(OH)_2]H_2$.

Fino ad oggi questa nuova funzione degli alogenuri è stata sperimentalmente dimostrata soltanto in pochi casi. In modo perfettamente analogo al cloruro platinico, si comportano il bromuro $PtBr_4$ e lo joduro PtI_4, i quali sommano egualmente due molecole di acqua per dare gli acidi $[PtBr_4(OH)_2]H_2$ e $[PtI_4(OH)_2]H_2$.

Parimenti, nella soluzione acquosa di tricloruro d'oro $AuCl_3$, per ricerche elettrolitiche in essa compiute, è stata dedotta la presenza di un acido risultante dalla combinazione del cloruro aurico con una molecola di acqua e rispondente al tipo del comune acido cloroaurico $[AuCl_4]H$. Come vedesi tale proprietà rimaneva per ora limitata soltanto ad alcuni alogenuri del platino e dell'oro.

Non è certamente qui il caso che noi ci mettiamo a porre in rilievo tutte le importanti deduzioni teoriche che derivano dal comportamento ora accennato dei suddetti alogenuri. Rammentiamo soltanto che il Werner, nelle mirabili sue « Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der Anorganischen Chemie », (1) che stanno certamente a rappresentare un'altra notevolissima tappa nel faticoso cammino della Chimica minerale moderna, ritorna spesse volte ed estesamente ad occuparsi di essi facendone risaltare tutta la loro importanza. Nessuna reazione, può ben dirsi infatti, si presta meglio di quella offerta per la prima volta dal cloruro platinico di fronte all'acqua, alle generalizzazioni cui tende con tanta genialità e con tanta giustezza di vedute il Werner, onde raccogliere sotto criteri comuni la classe degli ossisali con quelle di tutti gli altri alogenosali (2).

(1) Braunschweig, 1905.

(2) Per quello che riguarda la costituzione di questo speciale tipo di acidi ossidrilati ed alogenati, rimandiamo alle considerazioni che uno di noi (Bellucci, Sopra un nuovo tipo di sali complessi ossigenati. - Memorie della Società dei XL - Serie 3., Tomo XIV-1906) ha già avuto occasione di svolgere estesamente, ed a quelle che il Werner riporta nelle sue « Neuere Anschauungen » specialmente a pag. 50-52.

Ci preme tuttavia di ricordare che in una recente memoria A. Miolati

Riprendendo in esame il modo di agire ora menzionato del cloruro platinico, appare evidente come, nel senso della dissociazione elettrolitica, il processo non consista in altro che nella combinazione degli ioni ossidrili dell'acqua con l'alogenuro metallico:

$$Cl_4Pt + 2\overline{O}H + 2H^+ = Cl_4Pt\begin{matrix}.\overline{O}H \\ \cdot\overline{O}H\end{matrix} + 2H^+$$

e rientri perciò in quelle reazioni di « Anlagerung » che Abegg e Bodländer, nella loro famosa teoria, hanno appunto definito come la formazione di complessi per combinazione di ioni con le « Neutralteile ».

Come il cloruro platinico sarebbe perciò lecito supporre che si comportassero di fronte all'acqua tutti quegli alogenuri che in soluzione acquosa non subiscono per nulla o pochissimo la dissociazione elettrolitica, essendo questa la condizione prima che si

---

(Journ. f. prakt. Chem. [2] *77*, 447-448 (1908)), esponendo alcune sue vedute sulla costituzione degli acidi complessi inorganici, ha avuto occasione di portare una brillante conferma sperimentale della reale esistenza degli ossidrili in questa serie di acidi ossiclorurati del platino. Secondo tale A., la formazione degli acidi complessi, del tipo fosfomolibdici, fosfotungstici etc., avverrebbe per sostituzione di ossigeno-ioni coordinati con i radicali $(Mo_2O_7)''$, $(W_2O_7)''$, etc.:

$$[PO_6]H_7 \longrightarrow [P(Mo_2O_7)_6]\ X_7$$
$$[PO_6]H_7 \longrightarrow [P(W_2O_7)_6]\ X_7$$

In altre parole il processo avverrebbe per una « Einlagerung » di molecole di anidride acida (es. MoO_3, WO_3) fra gli atomi di ossigeno e di idrogeno che costituiscono gli ossidrili legati all'atomo centrale, per cui gli atomi di idrogeno verrebbero spinti nella sfera esterna, acquistando carattere ionico e divenendo facilmente sostituibili. Il numero quindi di molecole acide, ad es. MoO_3, che può addizionare un acido, allorchè viene messo in contatto con una soluzione di acido molibdico, dipende dal numero di ossidrili contenuti nell'anione di esso e precisamente ogni ossidrile richiede due molecole di MoO_3.

L'A. ha studiato sotto questo punto di vista l'acido bicloroplatinico $[PtCl_2(OH)_4]H_2$, da lui per la prima volta preparato, ed indagando opportunamente come varia la conducibilità elettrica specifica delle soluzioni di tale acido, per l'aggiunta progressiva di acido molibdico, ha trovato che l'acido bicloroplatinico può formare due composti con l'anidride molibdica, uno con 2 MoO_3, l'altro con 8 MoO_3. Questo ultimo composto starebbe appunto a rappresentare il numero massimo di molecole di MoO_3 che per « Einlagerung » possono coordinarsi nell'interno dell'anione $[PtCl_2(OH)_4]''$ ed è una bella dimostrazione della reale esistenza dei quattro ossidrili nell'interno della molecola.

presenta necessaria per la formazione di simili « Anlagerungshydrate ». Conformemente a tale veduta è stato difatti molto recentemente dimostrato che anche il cianuro mercurico $Hg(CN)_2$ è capace di agire in modo del tutto simile a quello da noi sopra accennato per gli alogenuri del platino e dell'oro.

Come è ben noto, il cianuro mercurico in soluzione acquosa conduce la corrente elettrica in maniera appena misurabile, tanto che Ley e Kissel (¹) hanno trovato per la conducibilità molecolare il valore di $\mu = 0,18$ per $v = 32$ (per $HgCl_2$ si ha $\mu = 2,18$). In accordo con ciò sta la mancanza delle reazioni ioniche, (ad eccezione che con gli solfo-ioni) tanto che il cianuro mercurico può appunto essere indicato come un composto tipico reso inattivo dalla mancanza di ionizzazione. Orbene K. A. Hofmann ed H. Wagner (²) hanno rigorosamente provato, con numerosi criteri fisico-chimici, che il cianuro mercurico è capace di combinarsi con gli ioni ossidrili per dare l'anione $HgC_2N_2 . \bar{O}H$, sul tipo cioè di quelli che danno il cloruro platinico ed il cloruro d'oro:

$$HgC_2N_2 . \bar{O}H \qquad AuCl_3 . \bar{O}H \qquad PtCl_4(\bar{O}H)_2$$

Questa facoltà del cianuro mercurico può facilmente mettersi in evidenza; basta aggiungerne una certa quantità ad una soluzione acquosa molto diluita di idrato sodico, arrossata con fenolftaleina, perchè questa divenga incolora, il che vuol dire che si può in tal modo ridurre la concentrazione degli ioni ossidrili anche al di sotto del valore di 10^{-6} (³). Ed è da escludersi che questa azione acida, così manifestamente esercitata dal cianuro mercurico, possa dipendere da un fenomeno di idrolisi, giacchè la potassa o la soda ad una moderata concentrazione dovrebbero allora precipitare il cianuro o l'ossicianuro, mentre, secondo precedenti osservazioni dello stesso Hofmann (⁴), per operare tale precipitazione occorrono soluzioni di idrati alcalini a fortissime concentrazioni. Considerando anche la debolissima o quasi nulla tendenza che ha il cianuro mercurico a ionizzarsi, devesi perciò ammettere che la

(¹) Ber., *32*, 1357, (1899).
(²) Ber., *41*, 1628, (1908).
(³) Nernst, Theoretische Chemie, 1907, pag. 528.
(⁴) Ber., *41*, 321, (1908).

decolorazione della fenolftaleina arrossata dipenda soltanto da un turbamento dell'equilibrio $[\overset{+}{H}]$ $[\overset{-}{O}H]$, causato dal fatto che il cianuro mercurico impegna in combinazione degli ioni ossidrili, ponendo in pari tempo in libertà degli idrogeno-ioni.

Il cianuro mercurico è capace quindi, anche in soluzioni diluite di idrati alcalini, di combinarsi in modo considerevole con gli ioni osidrili per formare lo ione complesso $HgC_2N_2 . \overset{-}{O}H$, il quale, allorchè trovasi in condizione di sufficiente concentrazione, può fornire allo stato solido e ben cristallizzati i sali relativi:

$$HgC_2N_2 . OHK + 1H_2O \qquad HgC_2N_2 . OHNa + 1H_2O$$

sali che sono stati difatti isolati ed analizzati con tutta cura dagli AA. su mentovati. E come i sali del tipo $[PtCl_4(OH)_2]R'_2$, riferibili al cloruro platinico, possono considerarsi quali esacloro-platinati $[PtCl_6]R'_2$, in cui due atomi di cloro sono sostituiti da due ossidrili, così anche i sali ottenuti da Hofmann e Wagner possono ben riferirsi ai mercuri-cianuri del tipo $[Hg(CN)_3]R'$, nei quali un radicale $(CN)'$ è sostituito da un ossidrile:

$$[PtCl_4(OH)_2]R'_2 \qquad [HgC_2N_2 . OH]R'$$

$$[PtCl_4 . Cl_2]R'_2 \qquad [HgC_2N_2 . CN]R'$$

con la sola differenza che l'ossidrile dà minore stabilità al complesso di quello che un gruppo (CN), ma con perfetta analogia di ionizzazione, giacchè a lato dell'anione $[HgC_2N_2 . OH]'$ si ha l'anione $[HgC_2N_2 . CN]'$, la cui esistenza è stata appunto dimostrata da Sherrill (1).

Il comportamento caratteristico di cui è prototipo il cloruro platinico si estende adunque anche al cianuro mercurico, vale a dire ad un composto pochissimo dissociato in soluzione acquosa, ciò che sembra convalidare la veduta da noi sopra espressa che tale modo di agire sia riservato a quei composti che vanno soggetti in soluzione acquosa a pochissima o nessuna ionizzazione. Tenendo ferma questa condizione prima ed essenziale, è ovvio però osservare come debba entrare in giuoco anche la natura specifica del composto che funziona da anidride e più special-

(1) Abegg, Handb. der anorg. Chem., *2*, II, 651.

mente la natura dell'atomo metallico centrale. Noi vediamo già una differenziazione nel comportamento del cloruro platinico e del cianuro mercurico, perchè mentre il primo è capace di formare « l'Anlagerungshydrat » con la sola acqua, per il secondo è necessaria una concentrazione molto maggiore degli ioni ossidrili, quale è quella offerta dalla soluzione acquosa di un idrato alcalino. Vediamo cioè ripetersi, nel campo delle anidridi alogenate, lo stesso fenomeno che osserviamo nel campo delle anidridi ossigenate. Il caso del cloruro di platino che manifesta la sua funzione di anidride acida di fronte all'acqua sola, e quello del cianuro mercurico che l'esplica soltanto di fronte alle basi energiche, si trova ripetuto perfettamente nel caso ad esempio della anidride solforica e della anidride silicica.

E' naturale però che in modo diverso si comportino quegli alogenuri che in soluzione acquosa subiscono in parte la dissociazione elettrolitica. In tal caso una porzione dell'alogenuro, e prendiamo l'esempio del cloruro ramico $CuCl_2$, imiterà il comportamento tipico del cloruro platinico, legandosi agli ossidrili dell'acqua:

$$CuCl_2 + 2H_2O = CuCl_2 \begin{matrix} .\bar{O}H \\ \cdot\bar{O}H \end{matrix} + \begin{matrix} H^+ \\ H^+ \end{matrix}$$

originando un acido, vale a dire ponendo in libertà idrogenoioni. Al contrario un'altra porzione subirà la dissociazione elettrolitica nel modo normale:

$$CuCl_2 = Cu^{++} + \bar{C}l\,\bar{C}l$$

per modo che nelle soluzioni acquose di cloruro ramico saranno contemporaneamente presenti ioni idrogeno e ioni cloro, vale a dire le soluzioni acquose di tale sale dovranno reagire acide e mostrare anche la reazione degli ioni cloro. Osservando i due processi ora indicati, ben vedesi però come accanto agli ioni idrogeno ed agli ioni cloro si trovino anche i due ioni di segno contrario:

$$CuCl_2 \begin{matrix} .OH \\ \cdot\bar{O}H \end{matrix} \quad e \quad Cu^{++}$$

Se questi sono capaci, come avviene realmente nel caso del cloruro di rame, di poter generare con la loro unione un com-

posto difficilmento solubile, tale unione si effettua e si forma un precipitato della composizione:

$$CuCl_2\langle{}^{OH}_{OH}\rangle Cu \quad \text{ossia} \quad [CuCl_2(OH)_2]Cu$$

che non è altro che uno dei sali basici che si osservano così spesso nelle scissioni idrolitiche dei sali di rame.

Senza entrare addentro nel merito di tale interpretazione, non v'è chi non veda la genialità di quest'ultima veduta posta in campo, come è noto, dal Werner, secondo cui i sali basici dovrebbero considerarsi come derivanti da quel tipo di acidi di cui ci stiamo occupando nella nota presente, il che naturalmente va d'accordo con le vedute comunemente diffuse di considerare cioè i sali basici come prodotti di addizione degli alogenuri cogli ossidi.

La facoltà di funzionare da anidridi acide, dimostrata finora da alcuni pochi alogenuri, e sulla quale ci siamo sopra brevemente intrattenuti, non ha solo importanza in se stessa, ma anche perchè svela sempre più la facoltà che ha il gruppo ossidrile (OH)' di esplicare una funzione alogenica nell'interno di radicali complessi coordinati. La classe dei cosidetti « Hydroxosalze » scoperta da Pfeiffer appena due anni or sono (1), ha già acquistato, specialmente per opera di Werner e dello stesso Pfeiffer, una grandissima estensione ed importanza nel campo dei composti metallo-ammoniacali. Le recenti ricerche della chimica minerale hanno quindi reso indubitato che l'ossidrile può trovarsi direttamente legato all'atomo centrale nell'interno di radicali complessi (sia di natura positiva che negativa), e quindi in stato non ionizzato, ad esercitare la stessa funzione come ad esempio un atomo di cloro. Si passa così, ad es., dal tipo:

$$[Pt(NH_3)_4(OH)_2]Cl_2 \quad \text{riferibile a} \quad [Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$$

all' « Hydroxosalz » puro:

$$[Pt(OH)_6]K_2 \quad \text{riferibile a} \quad [PtCl_6]K_2$$

del quale uno di noi ha per l'addietro dimostrato l'esistenza.

Tutta la numerosa serie degli Hydroxosalze che è sorta e sta sviluppandosi nel campo dei composti metallo-ammoniacali reca

(1) Ber., *39*, 1864, (1906).

la più valida conferma della giusta costituzione assegnata allo speciale tipo di acidi ossidrilati di cui ci occupiamo nella Nota presente.

Allo scopo di indagare se anche altri alogenuri metallici seguissero di fronte all'acqua il comportamento su ricordato dei cloruri di platino e di oro, la nostra attenzione si è rivolta al cloruro di palladio, al cloruro cioè di un metallo che offre grandi analogie col platino. Abbiamo in tal modo potuto verificare che il cloruro palladoso $PdCl_2$ segue perfettamente i cloruri di platino e di oro nella sua azione di fronte all'acqua e presenta anzi a tale proposito delle caratteristiche molto più spiccate.

Se si scioglie in acido cloridrico il cloruro palladoso anidro $PdCl_2$ si ha un liquido, di color rosso scuro intenso, nel quale, come è noto, si ammette la presenza dell'acido cloropalladoso $[PdCl_4]H_2$, instabile e non suscettibile di isolamento. Se si evapora a secco, su bagno maria, tale soluzione, avviene una continua eliminazione di acido cloridrico e si ritorna in definitiva ad avere un residuo di $PdCl_2$ anidro; se invece si spinge l'evaporazione della stessa soluzione cloridrica soltanto fino ad avere un liquido denso sciropposo e si abbandona poi questo nel vuoto su potassa, si ottiene non più il cloruro palladoso anidro $PdCl_2$, ma allo stato cristallino il biidrato $PdCl_2, 2H_2O$.

Orbene, se si aggiunge un sale di argento alla soluzione acquosa di tale biidrato, non precipita cloruro di argento, ma un composto corrispondente alla formola

$$PdCl_2\left\langle\begin{matrix}OH.Ag\\OH.Ag\end{matrix}\right.$$

dal quale è logico dedurre l'esistenza in soluzione acquosa di un acido dissociato nel modo seguente:

$$PdCl_2\left\langle\begin{matrix}\bar{O}H\\\bar{O}H\end{matrix}\right. + \begin{matrix}\overset{+}{H}\\\overset{+}{H}\end{matrix}$$

il che porta a concludere che compete al biidrato $PdCl_2, 2H_2O$ la costituzione dell'acido bibasico, *dicloropalladoso*, $[PdCl_2(OH)_2]H_2$ in perfetta analogia con quello che si è visto per i cloruri di platino e di oro.

Questo modo di agire del cloruro palladoso è molto caratteristico, giacchè mette in luce, anche maggiore che non nel caso dei cloruri di platino e d'oro, la funzione anidridica che di fronte all'acqua possono realmente esercitare alcuni alogenuri a somiglianza delle vere anidridi ossigenate. Ricordiamo infatti che il nostro punto di partenza è una soluzione acquosa, fortemente cloridrica, di cloruro palladoso, vale a dire una soluzione in cui il $PdCl_2$ trovasi di fronte tanto all'acqua che all'acido cloridrico. Orbene, esso preferisce combinarsi con le molecole di acqua piuttosto che con quelle di acido cloridrico e ne risulta allo stato cristallino l'acido:

$$PdCl_2\left\langle\begin{matrix}OH_2\\ OH_2\end{matrix}\right. \quad \text{ossia} \quad PdCl_2\left\langle\begin{matrix}\bar{O}H\\ \bar{O}H\end{matrix}\right. + \begin{matrix}\overset{+}{H}\\ \overset{+}{H}\end{matrix}$$

piuttostochè l'acido

$$PdCl_2\left\langle\begin{matrix}ClH\\ ClH\end{matrix}\right. \quad \text{ossia} \quad PdCl_2\left\langle\begin{matrix}\bar{C}l\\ \bar{C}l\end{matrix}\right. + \begin{matrix}\overset{+}{H}\\ \overset{+}{H}\end{matrix}$$

che sappiamo appunto non essere isolabile. Il che parla anche a favore di una maggiore stabilità dell'acido misto ossiclorurato $[PdCl_2(OH)_2]H_2$ di fronte all'acido clorurato puro $[PdCl_4]H_2$.

Il modo di agire del cloruro palladoso, cambierebbe naturalmente, se di fronte ad esso, nella soluzione acquosa cloridrica si trovasse un cloruro alcalino; nella concorrenza che si creerebbe allora fra l'acido cloridrico, l'acqua ed il cloruro alcalino per combinarsi con l'anidride $PdCl_2$, prenderebbe la prevalenza l'ultimo e ne risulterebbero, come è noto, i comuni cloropalladiti $[PdCl_4]R'_2$.

Seguendo il minor grado di complessità che offrono in generale tutti i composti del palladio di fronte a quelli del platino, l'acido $[PdCl_2(OH)_2]H_2$ non presenta la stabilità che in soluzione acquosa offre ad esempio l'acido $[PtCl_4(OH)_2]H_2$. A parità di componenti alogenici, entra naturalmente in giuoco, pure in tal caso, l'attitudine maggiore o minore del metallo centrale a dare complessi stabili ed i fenomeni di idrolisi che si fanno generalmente sentire molto più sui composti del palladio che non su quelli del platino, influenzano, in soluzione acquosa molto diluita, anche l'acido dicloropalladoso di cui noi ci occupiamo. Ed è questa la ragione che ci ha impedito di eseguire sulle soluzioni di questo

acido quelle indagini fisico-chimiche che sogliono abitualmente compiersi in tali casi, non potendo operare a diluizioni troppo spinte.

L'idrato $PdCl_2, 2H_2O$ è stato per la prima volta ben definito dal Kane [1] nel 1842. Esso si prepara nel miglior modo, come già si è accennato, a partire da una soluzione cloridrica di cloruro palladoso; si porta questa su bagno maria a consistenza sciropposa e la si abbandona quindi sopra potassa nel vuoto. Dopo qualche giorno, rinnovando la potassa, nel liquido intensamente colorato in rosso scuro, si trovano dei piccoli cristalli prismatici che vanno a poco a poco aumentando in quantità e che separati dal liquido si presentano molto igroscopici. Spremuti alla pompa e lavati con un po' di alcool, dettero all'analisi il seguente rapporto fra palladio e cloro $\frac{Pd}{Cl} = \frac{1}{2,33}$, superiore, come vedesi, al rapporto teorico per $PdCl_2$.

Dipendendo certamente il maggiore contenuto in cloro nel composto analizzato, dal fatto che questo manteneva aderente un po' di acido cloridrico delle acque madri, abbiamo ricristallizzato il prodotto, spremuto rapidamente alla pompa, sciogliendolo a freddo nella minor quantità possibile di acqua. Questa soluzione acquosa concentrata, lasciata nel vuoto su potassa, ha, dopo qualche giorno, fornito di nuovo una cristallizzazione del cloruro palladoso idrato, nei soliti prismi rosso-bruni. All'analisi questo prodotto ricristallizzato dette il rapporto $\frac{Pd}{Cl} = \frac{1}{1,98}$, concordante cioè col rapporto teorico richiesto dalla formula $PdCl_2$.

Oltre a questo dato analitico, da noi stabilito, su di una quantità qualsiasi di sostanza, abbiamo creduto opportuno di precisare la percentuale del palladio e del cloro per vedere se l'idrato corrispondesse realmente alla formola $PdCl_2, 2H_2O$, assegnatagli da Kane fin dal 1842. La sostanza che era mantenuta nel vuoto su potassa, veniva rapidamente pesata entro piccoli pesafiltri, al riparo dell'umidità. Si ebbero i seguenti risultati che confermano la formola $PdCl_2, 2H_2O$.

[1] Philosoph. Transact., 1842, pag. 275.

	Trovato I	Trovato II	Trovato da Kane	Calcolato per $PdCl_2,2H_2O$
Pd	48,38	48,44	48,71	49,78
Cl	33,46	33,29	33,73	33,30

La soluzione acquosa dell'idrato $PdCl_2, 2H_2O$, colorata in rosso-bruno, si mantiene a lungo limpida ed inalterata; anche a forti concentrazioni libera manifestamente l'anidride carbonica dai carbonati. Trattando tale soluzione acquosa concentrata, a bassa temperatura (onde evitare delle azioni idrolitiche), con soluzioni di sali d'argento, di tallio, di piombo, abbiamo o tenuto tre sali insolubili, amorfi, corrispondenti alla formola $[PdCl_2(OH)_2]Me'_2$, i quali dimostrano appunto che all'idrato $PdCl_2, 2H_2O$ compete realmente la costituzione $[PdCl_2(OH)_2]H_2$.

Sale d'argento $[PdCl_2(OH)_2]Ag_2$.

Si precipita, raffreddando con ghiaccio, dalla soluzione acquosa concentrata dell'acido $[PdCl_2(OH)_2]H_2$, bicristallizzato, mediante quantità stechiometrica di aceta o d'argento in soluzione pure concentrata. Si ottiene in tal modo un precipitato amorfo, fioccoso, bruno-marrone che si deposita a poco a poco al fondo del recipiente, mentre il liquido soprastante diviene lentamente incoloro. Decantato più che si poteva quest'ultimo liquido, vennero eseguiti rapidamente per decantazione due o tre lavaggi con acqua ben fredda. Si raccolse quindi il precipitato su filtro, si seccò su mattonella porosa, al riparo della luce, e si pose in essiccatore sopra acido solforico.

Riportiamo qui sotto i risultati analitici ottenuti sopra il sale d'argento proveniente da due differenti preparazioni:

	Trovato I	II	III	IV	V	VI	Calcolato per $[PdCl_2(OH)_2]Ag_2$
Pd + Ag	75,22	75,56	—	74,97	74,91	—	75,41
Ag	—	49,93	—	50,11	—	—	50,57
Cl	—	—	16,60	—	—	16,62	16,62

Il sale d'argento analizzato corrisponde, come vedesi, alla formola $[PdCl_2(OH)_2]Ag_2$; in relazione con questa sua costituzione può venire scaldato a 100° senza che perda niente del proprio peso. Riscaldato a 130° il sale ha subito una perdita soltanto del

2,44 %, mentre per una molecola di acqua si calcola il 4,21 % di perdita.

Sale di tallio $[PdCl_2(OH)_2]Tl_2$.

Una soluzione concentrata dell'acido $[PdCl_2(OH)_2]H_2$ venne precipitata raffreddando con quantità stechiometrica di acetato talloso in soluzione concentrata. Anche questo precipitato è amorfo, fioccoso, di color marrone scuro, molto simile nell'aspetto al sale argentico. Venne lavato e seccato con le stesse cautele di quest'ultimo. Anche questo sale di tallio non perde nulla del proprio peso scaldato a 100°.

Si ebbero i seguenti risultati analitici:

	Trovato				Calcolato per
	I	II	III	IV	$[PdCl_2(OH)_2]Tl_2$
Pd	—	17,30	17,41	—	17,12
Tl	—	65,05	65,10	—	65,93
Cl	10,97	—	—	11,06	11,45

Il minore contenuto in tallio, riscontrato nelle analisi, in confronto del calcolato per la formola $[PdCl_2(OH)_2]Tl_2$, è da attribuirsi ad un leggero principio di idrolisi a cui va incontro questo sale, malgrado le cautele messe in uso durante i lavaggi con acqua.

Posto in contatto con acqua calda, il sale di tallio va incontro ad una scomposizione idrolitica molto più rapida che non nel caso del sale di argento.

Sale di piombo $[PdCl_2(OH)_2]Pb, Pb(OH)_2$.

È un precipitato color marrone chiaro che si forma aggiungendo ad una soluzione concentrata dell'acido $[PdCl_2(OH)_2]H_2$, una soluzione di acetato di piombo. Lavato e seccato con le stesse cautele dei due sali precedenti.

A somiglianza di quasi tutti i sali di piombo, che derivano dagli acidi ossicloroplatinici di tale tipo, anche questo sale si presenta basico. E' ancora più facilmente idrolizzabile del sale di tallio.

E' stabile anch'esso alla temperatura di 100°.

	Trovato				Calcolato per
	I	II	III	IV	$[PdCl_2(OH)_2]Pb, Pb(OH)_2$
Pd	16,37	15,90	—	—	16,09
Pb	—	61,82	—	—	62,82
Cl	—	—	10,32	10,41	10,76

Oltre questi qui sopra descritti non ci è stato possibile ottenere dall'acido $[PdCl_2(OH)_2]H_2$ altri sali insolubili, nè, d'altra parte, come era prevedibile, sono riusciti i tentativi per isolare dei sali alcalini, giacchè la soluzione dell'acido stesso, per aggiunta di idrati o carbonati alcalini va incontro a forti fenomeni di idrolisi.

Il nuovo acido del palladio $[PdCl_2(OH)_2]H_2$ da noi caratterizzato, trovasi quale termine intermedio fra l'acido cloropalladoso $[PdCl_4]H_2$, e l'acido palladoso $[Pd(OH)_4]H_2$ entrambi sconosciuti, e può bene immaginarsi derivato dall'acido cloropalladoso $[PdCl_4]H_2$ per sostituzione di due atomi di cloro con due ossidrili. Sembra inoltre molto probabile l'esistenza di un altro termine di questa serie di acidi. E' noto che esponendo alla luce solare diretta una soluzione di acido cloroplatinico $[PtCl_6]H_2$ con eccesso di acqua di calce si precipita una polvere gialla, cristallina, formata dal sale di calcio dell'acido monocloroplatinico $[PtCl(OH)_5]H_2$, di un acido cioè in cui i cinque atomi di cloro sono rimpiazzati da altrettanti ossidrili. Orbene Döbereiner [1], che fu il primo a fare questa osservazione per il platino, ha anche notato che una soluzione di cloruro palladoso $PdCl_2$, debolmente cloridrica, addizionata di un eccesso di acqua di calce, dà parimenti, alla luce solare diretta, un precipitato giallo cristallino che egli non ha analizzato, ma che ritiene sia analogo a quello del platino. Con la massima probabilità spetta a tale precipitato la costituzione $[PdCl(OH)_3]Ca$, vale a dire quella del sale di calcio dell'acido monocloropalladoso, derivato dall'acido cloropalladoso $[PdCl_4]H_2$ per sostituzione di tre atomi di cloro con altrettanti ossidrili.

(1) Annalen Pharm., *14*, 253.

Roma, Istituto di Chimica generale della R. Università.

Sopra l'ozonizzazione dell'aria per azione dei sali e dell'emanazione di radio.

Nota di R. NASINI e M. G. LEVI.

(*Giunta il 30 luglio 1908*).

La questione se i sali di radio e l'emanazione che da essi proviene abbiano il potere di ozonizzare l'ossigeno e l'aria si ritiene in generale risoluta in senso positivo, e in tutte quasi le pubblicazioni monografiche e riassuntive sull'argomento si dà come fatto ormai accertato che ozono si produce. Ora in realtà le cose stanno così dal punto di vista sperimentale: la sig.ra Curie e il Giesel affermano che esso si forma, il Ramsay e il Soddy invece lo negano.

La sig.ra Curie nella sua celebre Memoria, *Recherches sur les substances radioactives*, afferma (¹) in base ad esperienze già eseguite con P. Curie (²) che i composti di radio ozonizzano l'aria; essa dice « I raggi che escono da una boccetta chiusa contenente del radio non producono ozono nell'aria che attraversano; al contrario un forte odore di ozono si sviluppa quando si apre l'ampolla. Generalmente l'ozono si produce nell'aria quando c'è comunicazione diretta tra questa e il radio. È sufficiente la comunicazione anche per un condotto estremamente stretto: sembra che la produzione di ozono sia connessa alla propagazione della radioattività indotta ».

Nella Memoria sopra citata i coniugi Curie così si esprimevano: « I raggi emessi dai sali di bario radiferi molto attivi sono capaci di trasformare l'ossigeno in ozono. Quando si osserva il sale radioattivo in una boccetta chiusa, si sente nettamente, aprendola, un odore di ozono. É il signor Demarçay che ha scoperto questo fenomeno con un cloruro di bario radifero molto attivo che noi gli avevamo mandato in una piccola boccetta chiusa per i suoi studi spettroscopici. Se la boccetta rimane aperta l'odore diminuisce; perchè esso riprenda la sua intensità primitiva basta richiudere la boccetta per una diecina di minuti ». Essi aggiungevano

(¹) S. Curie, *Recherches sur les substances radioactives*, 2. ediz. pag. 103.
(²) S. e P. Curie, Comptes Rendus, 1899, *129*, 823.

poi di essersi accertati anche colle carte reattive e che il fenomeno stesso si produce pure mettendo il cloruro di bario radifero sulle carte, ed inoltre che, sebbene tutti i prodotti che davano ozono fossero molto attivi e quindi luminosi, la loro azione non era in nessun modo in relazione colla luminosità.

Il Giesel (1) a proposito di queste esperienze dei Curie dice che le condizioni in cui si produce l'ozono non sono ben precisate. Egli, per parte sua, con un campione di un sale di radiobario in principio non potè apprezzare che un debole odore di bromo, ma però una volta potè accertarsi che l'aria, anche a una certa distanza dalla scatoletta di gomma indurita che era posta vicina a una stufa scaldata, aveva nettamente e fortemente odore di ozono. Il Giesel aggiunge che non può dire se la produzione di ozono fosse favorita dalla grande secchezza dell'aria in vicinanza della stufa.

A proposito di questa formazione di ozono, come dicemmo generalmente accettata nelle pubblicazioni monografiche e nei trattati, il Rutherford (2) così si esprime: « I raggi che provengono da preparazioni attive di radio cambiano l'ossigeno in ozono. La sua presenza può essere svelata all'odore e all'azione sulle carte di ioduro di potassio. Questo effetto è dovuto ai raggi α e β del radio e non ai raggi luminosi che esso emette. Poichè si richiede dell'energia per trasformare l'ossigeno in ozono, questa deve provenire dalla energia delle radiazioni ».

Il Ramsay invece ha sempre negato tale formazione di ozono, ed anche nel suo più recente lavoro la nega in base alle seguenti esperienze (3). « Una boccetta contenente 70 milligrammi di bromuro di radio sciolti nell'acqua venne saldata a un piccolo tubo ad U contenente una soluzione di ioduro potassico debolmente acida e amidata. Per sette giorni delle bolle di gas passarono a traverso la soluzione, ma non si vide apparire alcuna colorazione bleu neanche scaldando l'ampolla in modo da poterne estrarre tutto il bromo messo in libertà. Ciò escludeva ugualmente la pre-

(1) F. Giesel, *Ueber radioactive Substanzen* etc. Collezione dell'Ahrens. Enke. Stuttgart, 1902, pag. 16.

(2) Rutherford, *Radioactivity*. 2. ediz., pag. 213. Cambridge, 1905.

(3) Sir W. Ramsay, *The chemical action of the radium emanation* Parte I. *Action on distilled Water*. Trans Chem. Society, *91*, 931, anno 1907.

senza di ozono. Si è potuto notare che aprendo una capsula contenente del bromuro di radio si sente odore di ozono: io ho aperto diverse capsule, ma non ho mai potuto controllare questo fatto. Di più le esperienze fatte per più di due anni consecutivi confermano questa conclusione. I gas provenienti da 212 milligrammi di bromuro di radio sono stati estratti ogni due o tre giorni per mezzo di una pompa di Töpler. Il mercurio non presentava nessuna traccia di ossidazione: non era assolutamente diventato opaco e non aveva nessuna tendenza ad aderire alle pareti della pompa. Ora è noto che una traccia di ossigeno ozonizzato basta per rendere il mercurio aderente alle pareti e mettere la pompa fuori di uso. Si può ritenere come sicuro che ozono non si produce per azione di bromuro di radio sull'acqua, non essendo presenti sostanze organiche. Mi mancano esperienze per mostrare se la presenza di sostanze organiche non conduca alla sua formazione ».

Anche il Soddy [1] si mostra dubbioso circa la produzione dell'ozono. Egli dice: « Anche la produzione di ozono dell'ossigeno sembra un po' dubbia. Certo esso non si forma in molti casi, in cui si potrebbe aspettare. Ma non vi è dubbio che l'ossigeno sotto l'influenza del radio e della emanazione diventa molto attivo e alla temperatura ordinaria produce sotto questa azione delle ossidazioni di cui non è capace nelle circostanze usuali. Il mercurio viene cambiato in ossido giallo e si forma anidride carbonica quando l'emanazione accumulata nell'ossigeno viene in contatto con sostanze contenenti carbonio ». E il Soddy aggiunge che si potrebbe ammettere che la molecola dell'ossigeno venisse dissociata dai raggi e i singoli atomi provocassero queste ossidazioni come fa l'ossigeno nascente. « Per l'unione di un atomo e di una molecola si produrrebbe ozono, ma certo questo non si ha in tutti i casi. La produzione di ozono, se pure ha luogo, si può quindi considerare come un caso speciale del processo generale, cioè della formazione di ossigeno atomico ».

In relazione con alcune nostre indagini, che miravano a spiegare la presenza dell'ozono in vicinanza di rocce fortemente radioattive e di acque cariche di emanazione [2], noi ci siamo occu-

[1] Soddy, *Die Radioaktivität*, pag. 135. Leipzig, 1904.

[2] R. Nasini e M. G. Levi, *Studio chimico-fisico sulla sorgente di Fiuggi presso Anticoli di Campagna*. Gazz. chimica italiana, XXXVIII, pag. 190, 1098.

pati di questo argomento ed abbiamo *più* volte potuto osservare con sicurezza che ozono si produce nelle seguenti condizioni. Una boccetta contenente 5 milligrammi di bromuro di radio disciolti in 30 c. c. di acqua veniva introdotta aperta in un pallone di 5 litri di capacità pieno di aria, che veniva lasciato a sè a temperatura ordinaria per alcune ore, avendo cura di chiudere il pallone, colla boccetta in esso sospesa, con un vetro smerigliato. Si notava nettissimo l'odore caratteristico dell'ozono e si potevano avere anche un po' lente, ma sicure, le reazioni caratteristiche dell'ozono su carte reattive preparate di fresco con joduro potassico e salda di amido, con joduro potassico e fenolftaleina. Ripetendo le esperienze, chiudendo però il pallone con tappo di sughero o di gomma, non si osservava piú la produzione di ozono, nè all'odore nè alle carte reattive: parrebbe quindi che esso venisse distrutto.

E nemmeno abbiamo mai osservato l'odore di ozono aprendo la boccetta, che, per essere assai piccola, era quasi ripiena della soluzione del sale.

Abbiamo anche cercato di stabilire se l'emanazione di per sè poteva produrre l'ozonizzazione. L'esperienza si conduceva nel seguente modo. Si arricchiva di emanazione, per mezzo della solita soluzione di bromuro di radio, l'aria contenuta in un grande pallone: poi, dopo aver tolto il bromuro di radio, si spingeva quest'aria in un altro pallone pieno di acqua, aspirandola facendo uscire l'acqua: l'aria passava da un pallone all'altro dopo aver traversato lentamente un tubo scaldato e questo allo scopo di distruggere l'ozono formatosi: il pallone era chiuso con tappo foderato di stagnola. In questo modo non abbiamo mai potuto osservare formazione di ozono. Non oseremmo però affermare che l'esperienza sia decisiva. Potrebbe darsi che, concentrando l'emanazione molto più di quello che noi abbiamo potuto fare, essa di per sè sola ozonizzasse l'aria nelle condizioni che abbiamo indicato.

Ci sembra, concludendo, che non sia dubbia la produzione dell'ozono in presenza di sali di radio in soluzione tenendo aperto il recipiente in una atmosfera di aria o di ossigeno. La differenza sostanziale tra le nostre esperienze e quelle del Ramsay consiste in ciò, che noi abbiamo agito in presenza di molta aria.

Pisa, Istituto di Chimica generale della R. Università, giugno 1908.

Sui derivati dell'idrato di difenileniodonio. (Nuova classe di sostanze eterocicliche contenenti lo iodio in catena chiusa).

Nota di LUIGI MASCARELLI e GIUSEPPE BENATI.

(*Giunta il 31 luglio 1908*).

In questi ultimi anni uno di noi (1) ebbe occasione di dimostrare, che le sostanze contenenti il gruppo —JO_2 si comportano, almeno per i casi finora studiati, in modo analogo ai nitroderivati (2); parimenti si può dire che i iodosoderivati si comporteranno come i nitrosoderivati, sebbene in questo caso sia difficile dimostrarlo sperimentalmente per la quasi insolubilità di quei composti. Ora volemmo vedere se anche lo iodio trivalente potesse sostituire l'azoto, pure trivalente, nei composti a catene chiuse. A questo scopo credemmo opportuno di applicare una reazione già scoperta da Vittorio Meyer e riguardante la preparazione delle basi iodoniche.

Nel 1894 Vittorio Meyer ed Hartmann (3) avendo trattato con acido solforico lo iodosobenzolo, composto questo preparato due anni prima da Willgerodt (4) ottennero una soluzione che conteneva una sostanza basica: l'istessa base ebbero più facilmente (allo stato di solfato) sciogliendo lo iodosobenzolo in acido solforico concentrato ben freddo. Alla base libera, conosciuta solo in soluzione, il Meyer attribuì la costituzione:

$$\begin{matrix} J\,.\,C_6H_4 \diagdown \\ \qquad\qquad J\,.\,OH \\ C_6H_5 \diagup \end{matrix}$$

Poco dopo (5) gli stessi Autori riuscirono ad avere con un rendimento dell'80 % un'altra sostanza pure basica, contenente iodio trivalente come la prima, alla quale assegnarono la struttura:

(1) Mascarelli, Rend. R. Acc. Lincei, 1905, II, 199; 1906, II, 459; 1907, I, 183.
(2) Per la nomenclatura delle varie sostanze iodurate di cui qui si tien parola, vedi Rend. R. Acc. Lincei, 1905, II, 199.
(3) Ber. d. d. Ch. Ges. 1894, 426.
(4) Ber. d. d. Ch. Ges., *1892*, II, 3494.
(5) Id. id. 1894, 502.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > J.OH$$

Questa base si prepara con facilità trattando un miscuglio equimolecolare di iodosobenzolo e iodilbenzolo con ossido d'argento umido; la reazione si suole esprimere colla equazione:

$$\begin{matrix} C_6H_5JO \\ C_6H_5JO_2 \end{matrix} + AgOH = AgJO_3 + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > J.OH$$

I rappresentanti di questa classe di sostanze, denominate basi iodoniche, crebbero tosto in numero in seguito ai lavori di Meyer stesso, di Willgerodt e dei loro allievi, nè si tardò a stabilire la via da seguirsi quando da un prodotto aromatico iodurato si voglia passare alla relativa base iodonica.

Oggi si sa che le basi iodoniche si possono preparare:

1) per azione dell'ossido d'argento umido su un miscuglio equimolecolare di iodosoderivato e iodilderivato;

2) per azione prolungata dell'idrato di bario o dell'idrato di sodio sul derivato iodilico corrispondente.

Con questi metodi si ottiene la base allo stato libero, ma certe volte conviene di più prepararne i relativi sali, specie i ioduri e da questi metterla in libertà con ossido d'argento umido; allora si trae profitto dal fatto che:

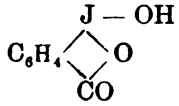
3) scaldando alcuni iodilderivati con soluzione di ioduro di potassio: si ha prima la formazione di un perioduro intermediario, indi si origina lo ioduro della base [ad es. $(C_6H_5)_2J.J$] da cui l'ossido d'argento rimette in libertà l'idrato.

Altri metodi qui non ci interessano.

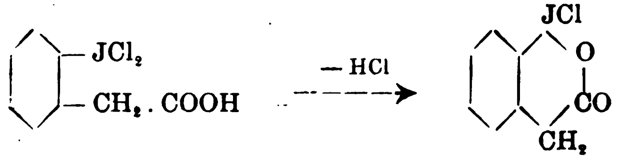
Queste basi iodoniche sono note solo in soluzione acquosa (se si eccettua un caso da poco tempo presentatosi al Willgerodt di una base solida), perchè, concentrando la soluzione, il prodotto si scompone. Invece sono stabili i sali e fra questi specialmente i sali alogenati, i quali si possono ritenere praticamente insolubili a freddo in acqua. Questi sono i caratteri più salienti delle basi iodoniche.

A noi parve che la reazione di Meyer, applicata a sostanze contenenti contemporaneamente nella molecola ed in determinate condizioni particolarmente favorevoli il gruppo iodilico ($-JO_2$) e

il gruppo iodoso (— JO), avrebbe permesso di ottenere una sostanza del tipo delle basi iodoniche, ma contenente lo iodio in catena chiusa con atomi di carbonio. L'idea che lo iodio avesse la capacità di entrare a costituire una catena chiusa col carbonio, ci pareva già confortata da ricerche antecedenti. Così Meyer assieme a Wachter ([1]) preparò per la prima volta l'acido o-iodosobenzoico per azione dell'acido ni rico sull'acido o-iodiobenzoico ed ammise per quello la costituzione ciclica:



Nè mancano altri esempi simili: Raum ([2]) ha potuto ottenere un composto contenente lo iodio trivalente in catena chiusa col carbonio e l'ossigeno, semplicemente bollendo con acqua il bicloruro dell'acido o-iodosofenilacetico:



Era naturale quindi il pensare che in condizioni opportune si sarebbe dovuto ottenere una sostanza con anello formato da soli atomi di carbonio e di iodio. Ci parve che a tale condizione soddisfacesse il derivato iodoso-iodilico del difenile contenente entrambi i gruppi sostituenti in posizione orto, poichè per lo schema

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - JO_2 \\ | \\ C_6H_4 - JO \end{array} + AgOH = AgJO_3 + \begin{array}{l} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} \!\!> J . OH$$

avrebbe potuto dar luogo alla chiusura dell'anello.

Punto di partenza fu l'o-o'-diiododifenile, che non si trovava descritto nella letteratura; questa sostanza venne preparata facendo il derivato diazoico dell'o-diamidodifenile, già noto, e scomponendo il tetrazoderivato con ioduro di potassio. Il rendimento in o-diiododifenile è assai scarso, perchè in prevalenza si forma una so-

([1]) Ber. d. d. Ch. Ges., *25*, 2632.
([2]) Chem. Centralblatt, *1895*, I, 85.

stanza polverulenta insolubile in tutti gli ordinari solventi organici, poco solubile in acqua bollente; di questa diremo meglio in seguito.

L'o-diiodiodifenile, che è una sostanza ben cristallizzata dal p. f. 108°, dà facilmente il cloruro (I) del diiodosoderivato corrispondente, dal quale con soluzione diluita di potassa caustica, si ha l'o-diiodosodifenile (II), che, bollito con acqua, si trasforma in o-diiodildifenile (III).

(I)	(II)	(III)
$Cl_2J.C_6H_4 - C_6H_4.JCl_2$	$OJ.C_6H_4 - C_6H_4.JO$	$O_2J.C_6H_4 - C_6H_4.JO_2$

Dibattendo il derivato diiodoso, o diiodilico con ossido di argento umido si ottiene, con maggiore o minore facilità, un liquido a reazione alcalina, che dà tutte le reazioni delle basi iodoniche (precipita in bianco con acido cloridrico, in gialliccio con acido bromidrico, iodidrico o ioduro di potassio, in rosso con cromato o bicromato di potassio, ecc.); la qual cosa dimostra che la chiusura dell'anello mediante lo iodio avviene anche senza ricorrere al derivato iodoso-iodilico. Concentrando il liquido alcalino si separa una sostanza solida, in fiocchi bianchi, che con ogni probabilità sarà l'idrato di difenileniodonio:

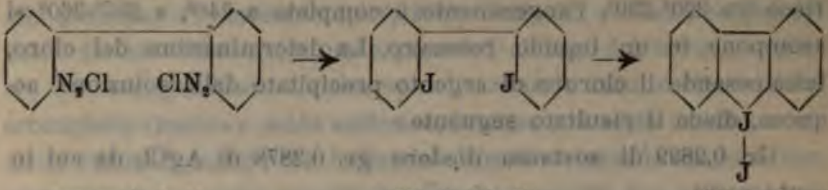
$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} \!\!>\! J.OH \qquad (A)$$

Questa sostanza non venne per ora analizzata, non presentando essa i caratteri di conveniente purezza; invece si analizzarono i sali, che meglio si prestano ad essere purificati.

La somiglianza di comportamento dello ioduro di questa base con quello della polvere, che si forma nella preparazione dell'o-diiodiofenile, ci indusse a studiarne meglio le proprietà. Risultò infatti che quella polvere è lo ioduro di difenileniodonio, poichè anche essa dibattuta con ossido d'argento dà un liquido a reazione fortemente alcalina, dal quale per concentrazione si separa una sostanza solida di natura basica identica a quella ottenuta col metodo dianzi descritto.

Evidentemente nel passaggio dal tetrazocomposto a diiodiodifenile avviene una interessante trasposizione degli atomi di iodio nella molecola per cui si origina lo ioduro di difenileniodonio iso-

mero coll'o-diiododifenile: cosa che si può rappresentare schematicamente così:



tetrazoderivato — o-diiododifenile — ioduro di difenileniodonio

Questa trasposizione ci sta ad indicare che la chiusura dell'anello mediante lo iodio si fa colla stessa facilità con cui avviene la chiusura nel caso dell'azoto (passaggio dall'o-diamidodifenile a carbazolo). Come si vede l'idrato di difenileniodonio (A) come pure i suoi sali vengono ad avere una costituzione paragonabile a quella del carbazolo se si immagina che in questo l'azoto sia sostituito dallo iodio.

Speriamo di poter isolare la base libera e di studiarne meglio i derivati quando ci saremo procurata una maggior quantità di sostanza prima. È poi facile immaginare che si potranno preparare molte altre sostanze a nuclei eterociclici contenenti carbonio e iodio: a questo proposito abbiamo già intrapreso ricerche che ci fanno bene sperare.

PARTE SPERIMENTALE.

Ortodiiododifenile. — Questa sostanza non ancora descritta nella letteratura venne preparata trasformando l'ortocloronitrobenzolo in o-o'-dinitrodifenile mediante polvere di rame, secondo le indicazioni di Ullmann e Bilecki (¹), poi riducendo con acido cloridrico e stagno il nitroderivato ad o-o'-diamidodifenile; la base dopo purificazione con carbone animale e ricristallizzazione dall'alcool si presentava in cristalli bianchi, trasparenti, in forma di losanga. Il punto di fusione 81° concorda con quello attribuitole da Täube (²), che pel primo la preparò. Il cloridrato normale $(C_6H_4 . NH_2 . HCl)_2$, che si ottiene facilmente evaporando la soluzione cloridrica della base, venne sciolto a caldo in alcool e se

(¹) Ber. d. d. Ch. Ges., *34*, 2176.
(²) Ber. d. d. Ch. Ges. *24*, 198.

ne provocò la cristallizzazione dopo raffreddamento aggiungendovi etere. Esso si presenta in cristalli bianchi, compatti; annerisce tra 220°-230°, l'annerimento è completo a 240°, a 257°-260° si scompone in un liquido rossastro. La determinazione del cloro, fatta pesando il cloruro di argento precipitato dalla soluzione acquosa, diede il risultato seguente:

Gr. 0,2639 di sostanza diedero gr. 0,2878 di AgCl, da cui in cento parti:

Cloro calcolato 27,62; cloro trovato 26,97.

Dal cloridrato di o-diamidodifenile si passò poi all'o-diiodiodifenile facendo la diazotazione con acido nitroso e scomponendo il sale del tetrazocomposto con soluzione di ioduro di potassio. Il rendimento in o-diodiodifenile è alquanto scarso, poichè in questa reazione si formano altri prodotti secondari, come vedremo subito. Difatti nella scomposizione del tetrazoderivato con ioduro di potassio oppure anche con acido iodidrico (densità 1,27) si va separando una sostanza dall'aspetto a tutta prima resinoso, che tosto si rapprende in massa nerastra per lo iodio che l'impregna: questa parte solida, previa decolorazione con anidride solforosa, venne estratta a ricadere con etere, il quale scioglie solo una piccola parte, mentre lascia indisciolta una polvere bruna, insolubile a freddo in tutti i solventi ordinari. La parte estratta dall'etere è l'o-diiodiodifenile, il quale purificato con carbone animale e ricristallizzato dall'alcool acquoso, si presenta in bei cristalli bianchissimi, aghiformi, dal p. f. 108°: può mantenersi inalterato alla luce per lungo tempo. La combustione e la determinazione dello iodio, fatta col metodo Carius, diedero i numeri richiesti per il diiodiodifenile.

I. Gr. 0,1550 di sostanza diedero gr. 0,2020 di anidride carbonica e gr. 0,0368 di acqua.

II. Gr. 0,1796 di sostanza diedero gr. 0,2089 di ioduro d'argento.

III. Gr. 0,1785 di sostanza diedero gr. 0,2042 di ioduro d'argento. Quindi in cento parti:

Calcolato per $C_{12}H_8J_2$		Trovato I	II	III
C	35,50	35,54	—	—
H	1,99	2,65	—	—
J	62,54	—	62,84	61,82

La polvere bruna che l'etere lascia indisciolta fonde verso i 200°-205°: questo punto di fusione così elevato poteva accennare alla presenza di carbazolo (p. f. 238°) facile del resto ad originarsi dall'o-diamidodifenile (1), come pure dal cloruro del tetrazocomposto (2) corrispondente. La ricerca del carbazolo fatta colle reazioni cromatiche (isatina e acido solforico, fusione con acido ossalico ecc.) diede risultati dubbi; ma bollendo a ricadere tutta la sostanza con etere acetico, questo asportò in piccola quantità una polvere nerastra, dalla quale per sublimazione si ebbero squamette bianche fondenti a 239° e che diedero tutte le reazioni cromatiche del carbazolo. Rimaneva indietro la polvere bruna: questa si dibattè a lungo con anidride solforosa, che la decolorò in parte, poi si purificò da molta acqua bollente: si ebbe così sotto forma di polvere microcristallina, giallo chiara, che ricopriva, a guisa di patina, le pareti del vaso in cui si lasciò raffreddare la soluzione; il suo punto di fusione è 210°-211°.

L'analisi elementare dimostrò trattarsi di un isomero dell o diiododifenile. Infatti:

I. Gr. 0,1589 di sostanza diedero gr. 0,2046 di anidride carbonica e gr. 0,0322 di acqua.

II. Gr. 0,2086 di sostanza diedero gr. 0,2445 di ioduro d'argento.

III. Gr. 0,1904 di sostanza diedero gr. 0,2203 di ioduro d'argento. E in cento parti:

Calcolato per $C_{12}H_8J_2$		Trovato		
		I	II	III
C	35,50	35,12	—	—
H	1,99	2,27	—	—
J	62,54	—	63,33	62,51

Come debba interpretarsi la struttura di questa sostanza vedremo dopo.

Tetracloruro dell'o-diiodosodifenile. — Intanto per continuare nella via prefissa venne trasformato l'o-diiododifenile nel tetracloruro del relativo diiodosoderivato. Basta per questo seguire il metodo trovato per la prima volta da Willgerodt (3) e da lui e

(1) Ber. d. d. Ch. Ges., *25*, 133.
(2) Ber. d. d. Ch. Ges., *1893*, 1703.
(3) Ber. d. d. Ch. Ges., 1886, III, 139.

suoi allievi applicato poi su larga scala, cioè far passare una lenta corrente di cloro in una soluzione cloroformica convenientemente diluita di o-diiododifenile. In poco tempo si separa il tetracloruro in cristalli aciculari, ben formati, di colore giallo. Fondono verso i 130°-135°, liberando cloro.

L'analisi del cloro fu fatta sospendendo il tetracloruro ben polverizzato in acqua ed aggiungendovi ioduro di potassio; a poco a poco lo iodio del ioduro potassico venne messo in libertà e potè esser titolato con soluzione di iposolfito sodico.

Gr. 0,1525 di sostanza richiesero 19,5 cm^3 di iposolfito $^N/_{20}$. E in cento parti:

Calc. per $Cl_2J.C_6H_4-C_6H_4.JCl_2$: Cl 25,91; trovato: Cl 22,67.

La differenza in meno del 2,24 per cento nel trovato è dovuta al fatto che le ultime traccie di sostanza stentano a reagire col ioduro di potassio, inoltre al fatto che tutti i cloruri di iodosoderivati perdono con grande facilità cloro stando all'aria.

Del resto qui l'analisi aveva il solo scopo di decidere se trattavasi di prodotto biclorurato o tetraclorurato.

o-Diiodosodifenile. — Il tetracloruro, dibattuto con soluzione di potassa al 4 %, si trasforma in due giorni in una polvere gialliccia amorfa che, raccolta su filtro e lavata con etere, fonde a 109°-110°. Questa sostanza ha le proprietà di un iodosoderivato.

o-Diiodildifenile. — Il iodosoderivato bollito con acqua si trasforma in iodilderivato, difatti concentrando la soluzione si ottengono sottili cristalli bianchi, aciculari, che rassomigliano nell'aspetto al iodilbenzolo. Il loro punto di scomposizione è verso i 280°.

Derivati dell'idrato di difenileniodonio. — La determinazione dell'ossigeno nel iodilderivato (dosando lo iodio che viene spostato dal ioduro potassico) non potè farsi, perchè trattando con ioduro potassico si ha un precipitato giallo-chiaro, che purificato dall'acqua bollente è in polvere microcristallina e fonde a 215°. Questa sostanza è identica alla polvere che si forma nel passaggio dall'o-diamidodifenile ad o-diiododifenile. E per vero entrambe dibattute con ossido di argento e acqua dànno una soluzione a reazione fortemente alcalina, la quale per trattamento con ioduro potassico torna a precipitare lo ioduro.

La formazione del ioduro di difenileniodonio $\begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>J.J$ per

azione del ioduro potassico sul derivato iodilico del difenile è in perfetto accordo con quanto già si conosce sui metodi di formazione delle basi iodoniche. Willgerodt ([1]) infatti scaldando iodilbenzolo con ioduro potassico acquoso ebbe dapprima un perioduro e poi lo ioduro di difeniliodonio.

La soluzione alcalina venne concentrata a bagno maria, con che cristallizza in sottili filamenti bianchissimi una sostanza basica, che con ogni verosimiglianza è l'idrato di difenileniodonio, ma non fu ancora analizzata.

Essa annerisce a 130° e fonde scomponendosi a 145°-148°. E' insolubile in etere, benzolo; la sua basicità è tale che bollita con etere acetico lo saponifica, cosicchè per raffreddamento cristallizza l'acetato in prismetti bianchi, duri, i quali ricristallizzati dallo stesso solvente imbruniscono a 187° circa e fondono scomponendosi a 195°,5. Anzi questo è un buon metodo per prepararne l'acetato. L'analisi elementare diede i numeri richiesti dalla formula

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > J.OCOCH_3$$

Infatti:

I. Gr. 0,1438 di sostanza diedero gr. 0,2615 di anidride carbonica e gr. 0.0488 di acqua.

II. Gr. 0,1386 di sostanza diedero gr. 0,0970 di ioduro d'argento. E in cento parti:

Calcolato per $C_{14}H_{11}O_2J$		Trovato I	Trovato II
C	49,72	49,60	—
H	3,28	3,79	—
J	37,55	—	37,81

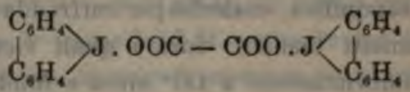
La determinazione della grandezza molecolare dell'acetato venne fatta crioscopicamente in uretano etilico in cui però non è molto solubile; essa diede il risultato seguente:

Concentrazione in gr. per cento grammi di solvente	Abbassamento termometrico	Peso molecolare Calcolato per $C_{14}H_{11}O_2J$	Peso molecolare Trovato
0,8059	0,11	338	376

([1]) Ber. d. d. Ch. Ges., 1896, II, 2008.

La soluzione alcalina primitiva precipita colla maggior parte degli acidi o coi relativi sali alcalini. Il cloruro di difenileniodonio si ha in forma di precipitato bianco voluminoso, il bromuro è leggermente giallo, di più il ioduro, il solfato, il fosfato, il nitrato (da soluzioni più concentrate) sono bianchi, il cromato è giallo, il bicromato di color giallo più intenso ecc.

L'ossalato si ha come precipitato bianco trattando la soluzione alcalina con acido ossalico: cristallizzato dall'acqua è in prismi incolori, che all'aria ed alla luce tosto si colorano più o meno in giallo o in rossiccio, p. f. 191°-192° con decomposizione. L'analisi dell'ossalato dimostrò che ad esso spetta la formula



Infatti:

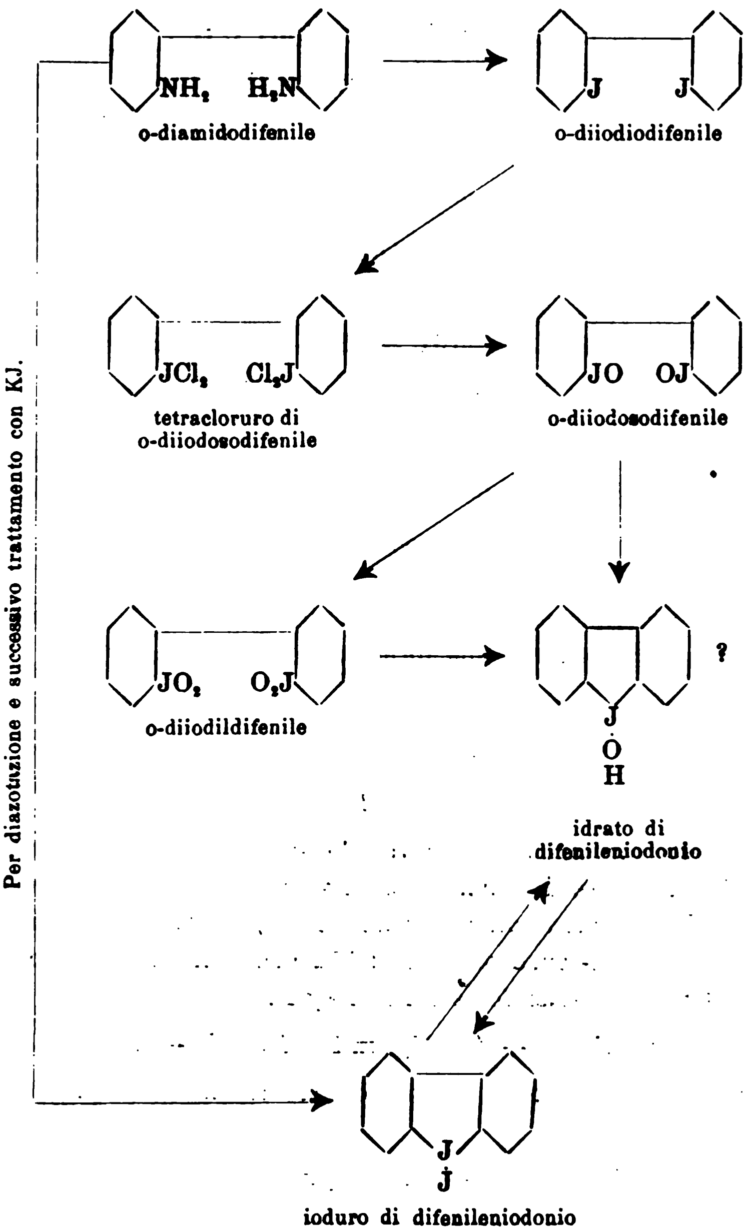
I. Gr. 0,1435 di sostanza diedero gr. 0,2545 di anidride carbonica e gr, 0,0358 di acqua;

II. Gr. 0,1533 di sostaza diedero gr. 0,1130 di ioduro d'argento. E cioè in cento parti:

Calcolato per $C_{26}H_{16}O_4J_2$		Trovato I	Trovato II
C	48,31	48,37	—
H	2,5	2,79	—
J	39,29	—	39,82

La base libera può anche prepararsi direttamente dal diiodosodifenile o dal diiodildifenile dibattendo queste sostanze con ossido d'argento e acqua. Si ottiene così una soluzione avente reazione alcalina e che precipita con tutti i reattivi innanzi enumerati; se si concentra questo liquido si separa la sostanza basica.

Riassumendo: i passaggi ora compiuti sono rappresentabili col seguente schema



Bologna, Laboratorio di Chimica generale R. Università, ottobre 1907

Studio sugli idrocarburi C_5H_{12}.
Nuova sintesi del tetrametilmetano.

Nota di E. FERRARIO e F. FAGETTI.

(Giunta l' 8 giugno 1908).

Dei tre idrocarburi corrispondenti alla formola generale C_5H_{12} e che possono rappresentarsi con:

$$\text{I)}\quad CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

$$\text{II)}\quad CH_3 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_3$$

$$\text{III)}\quad (CH_3)_4C$$

solo quello derivante dall'alcool amilico è bene conosciuto; gli altri due sono poco studiati.

Noi per il momento cominceremo il nostro studio dal pentano terzario corrispondente alla formola:

$$CH_3 - \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}} - CH_3$$

Questo idrocarburo si trova allo stato naturale nel petrolio del Caucaso e per la prima volta fu separato dal Marcownikoff [1].

Sinteticamente fu ottenuto dal Lwow [2] per due vie differenti: per azione dei derivati organometallici dello zinco sull'ioduro dell'alcool butilico terziario, secondo l'equazione:

$$2(CH_3)_3CJ + Zn(CH_3)_2 = 2(CH_3)_4 \vdots C + ZnJ_2$$

e per azione degli stessi derivati organometallici sul cloruro dell'acetone:

$$CH_3 - CCl_2 - CH_3 + Zn(CH_3)_2 = (CH_3)_4 \vdots C + ZnCl_2$$

Tuttavia questo secondo metodo gli fornì risultati meno soddisfacenti.

[1] B. 40, 2584
[2] Z. f. Ch. t. VI pag. 520 e 425

Finora, a quanto noi sappiamo, non fu ancora applicata la reazione di Grignard per ottenere sinteticamente il tetrametilmetano, e noi abbiamo cercato di effettuare questa sintesi per tre vie differenti, e cioè:

I. Per azione dell'ioduro di metilmagnesio sull'ioduro dell'alcool butilico terziario

II. Per azione dell'ioduro di butilmagnesio terziario sull'ioduro di metile

III. Per azione del solfato di metile sull'ioduro di butilmagnesio terziario .

I primi due metodi non ci diedero risultati soddisfacenti; solo un rendimento del 15 al 20 °/₀ ed è per questo che per brevità non ne parleremo nella parte sperimentale. Coll'ultimo metodo invece abbiamo potuto ottenere il tetrametilmetano con un rendimento del 75 °/₀.

L'alcool butilico terziario necessario per le nostre ricerche fu ottenuto per azione dell'anidride carbonica sull'ioduro di metilmagnesio.

Già Grignard [1] aveva osservato che, facendo reagire sul prodotto di reazione fra il bromuro di fenilmagnesio e l'anidride carbonica nuovamente del bromuro di fenilmagnesio si otteneva trifenilcarbinolo secondo lo schema:

$$C_6H_5 - Mg - Br + CO_2 = C_6H_5 - COOMgBr$$

$$C_6H_5-COOMgBr+2C_6H_5-MgBr = (C_6H_5)_3{\equiv}C.OMgBr+(MgBr)_2O$$

Schroeter aumentò il rendimento in trifenilcarbinolo facendo reagire sul bromuro di fenilmagnesio l'anidride carbonica allo stato solido.

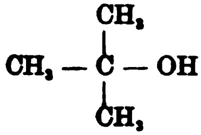
Siccome questa reazione non era stata ancora applicata alla serie grassa, noi ce ne siamo serviti per ottenere il trimetilcarbinolo con un rendimento del 75 °/₀.

(1) C. R. 138, 152 (1904).

PARTE SPERIMENTALE.

Alcool butilico terziario.

(Trimetilcarbinolo)



Questo alcool fu primieramente preparato dal Boutlerow [1]; ma il suo metodo è d'una applicazione difficile e si presta male ad una preparazione in grande.

Grignard [2] ha realizzato due nuove sintesi di questo rappresentante di alcooli terziari: per azione del metilioduro di magnesio sull'etere acetico e sull'acetone.

Noi abbiamo ottenuto lo stesso alcool per azione dell'anidride carbonica sul metilioduro di magnesio, operando secondo le indicazioni di Schroeter.

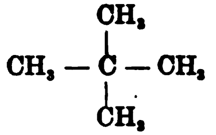
In un pallone a due tubulature, munito di un refrigerante ascendente, s'introduce una molecola di ioduro di metile ed una molecola di magnesio con tre parti d'etere anidro. Quando l'ioduro di metile ha finito di reagire, si scalda ancora durante $^1/_4$ d'ora fino a soluzione quasi completa del magnesio. Allora si raffredda fortemente e dall'altra tubulatura si introduce $^1/_2$ di molecola d'anidride carbonica allo stato solido e si lascia reagire durante un'ora, quindi si scalda leggermente durante un'altr'ora. Si decompone con acqua e si opera secondo le indicazioni di Grignard (l. c.). Rendimento 75 $^0/_0$.

Sostanza = gr. 0,2001; CO_2 0,4755; H_2O 0,2433.

Calcolato per $C_4 H_{10}O$: C $^0/_0$ = 64,9; H $^0/_0$ = 13,5.

Trovato: C $^0/_0$ = 64,8; H $^0/_0$ = 13,6.

Tetrametilmetano



Wernes e Zilkens [3] hanno trovato che il solfato di metile

(1) B. S. Ch. (2) 106, 1864.
(2) A. C. F. 470 (1901).
(3) B. 36, 2116.

reagisce sui derivati organometallici del magnesio sostituendovi un metile, secondo l'equazione:

$$R-Mg-Br + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!SO_4 = R-CH_3 + \begin{matrix}Br-Mg\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!SO_4$$

Noi abbiamo eseguito la medesima reazione sull'ioduro di butilmagnesio terziario ed abbiamo ottenuto il tetrametilmetano con un rendimento del 75 %.

In un pallone a due tubulature, munito di un refrigerante ascendente e comunicante con una serie di bottiglie di Woulf contenenti la prima acido cloridrico concentrato e le altre dell'alcool, s'introduce una molecola di ioduro di butile terziario (preparato per azione dell'acido iodidrico sull'alcool corrispondente) ed una molecola di magnesio con tre parti di etere anidro e si lascia lentamente reagire avendo la precauzione di non lasciar troppo scaldare il pallone. Quando la reazione è finita cioè quando quasi tutto il magnesio si è sciolto, si raffreddano ben bene le bottiglie di Woulf con miscele refrigeranti, e dall'altra tubulatura per mezzo di un imbuto a robinetto, si introduce una molecola di solfato di metile sciolta in tre volte il suo volume di etere anidro. Ogni goccia che cade produce una viva reazione con sviluppo di calore e con svolgimento di un gas incoloro che va a condensarsi nell'alcool contenuto nelle bottiglie di Woulf. Quando tutta la soluzione eterea di solfato di metile è stata aggiunta al reattivo di Grignard, si scalda ancora un poco, poi si raccoglie il gas, che si fa svolgere scaldando leggermente e diluendo con acqua le soluzioni alcooliche, in un tubo ad U raffreddato con anidride carbonica solida. Si ottiene in tal modo un corpo cristallizzato che incomincia ad emettere vapori a otto gradi sopra zero e che sottoposto all'analisi diede il risultato seguente:

Sostanza gr. 0,1781; CO_2 gr. 0,5437; H_2O gr. 0,2674.

Calcolato per $(CH_3)_4 \equiv C$: C % 83,3 ; H % 16,7.

Trovato: C % 83,25; H % 16,8.

Il tetrametilmetano si presenta sotto forma di un liquido incolore bollente a $+9^0$ e solidificantesi a -20^0 (Boutlerow l. c.). La soluzione eterea decomposta coll'acqua dà due parti differenti: una eterea e l'altra acquosa. Nella soluzione eterea per evaporazione dell'etere si è trovato un residuo che all'analisi corrisponde all

formola: C_8H_{18} e che probabilmente possiede la formola di costituzione

$$(CH_3)_3 : C - C : (CH_3)_3 \quad (^1)$$

Sostanza gr. 0,1450; CO_2 gr. 0,2135; H_2O gr. 0,6980.
Calcolato per C_8H_{18}: C % 84,42; H % 15,8.
Trovato: C % 84,40; H % 15,90.

Dal Laboratorio di Chimica organica dell'Università di Ginevra, diretto dal Prof. Pictet.

Alcune osservazioni sulla reazione della fenilidrazina sopra alfarrylalogeni

(a proposito della Nota Ponzio e Valente) [2].

Nota di GUIDO GOLDSCHMIEDT.

(Giunta il 4 luglio 1908).

Nell'ultimo fascicolo di questa Gazzetta si trova una Nota di *Ponzio* e *Valente* « *Sulla benzilfenilidrazina simmetrica* », che mi costringe di fare alcune osservazioni.

I detti autori dimostrano che la *fenilidrazina* (1 mol.) scaldata in tubo chiuso a 160° per 24 ore, con *cloruro di benzile* (2 mol.) non dà, come ritiene lo *Schlömann* [3] la *benzilfenilidrazina simmetrica*, descritta come corpo solido fusibile a 155°,5, ma bensì la *benzilfenilidrazina asimmetrica*, già studiata da diversi scienziati; costatano di più che in reazione secondaria si forma *benzilidenbenzilfenilidrazone*:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\!\!>\!N - N = CHC_6H_5$$

Di questa reazione si occupò profondamente *R. Ofner* [4] quattro anni fa nel mio laboratorio, facendo reagire le sostanze in questione senza solvente alla temperatura di 115-120°, mentre Pon-

(1) Henry, T. P. B. (1907) pag. 107.
(2) Gazz. chim. ital., *38*, I, 519.
(3) Ber., *26*, 1020 (1893).
(4) Monatsh., *25*, 593 (1904).

zio e Valente operarono in soluzione alcoolica; anche l'Ofner costatò la formazione del detto idrazone nella preparazione della benzilfenilidrazina asimmetrica, ed oltre a ciò dimostrò che questa base stessa, come pure il suo sale cloridrico, poco a poco si trasformano in benzilidenbenzilfenilidrazina, di modo che in preparati vecchi se ne poterono trovare sempre delle quantità grandissime fino a 45 %.

Nella stessa memoria (citata da Ponzio e Valente) l'*Ofner* pretende chiaramente essere molto probabile che il corpo ottenuto da *Paal* e *Bodewig* (¹) oltre alla o-nitrobenzilfenilidrazina, facendo reagire il cloruro di o-nitrobenzile sulla fenilidrazina, non sia la *bis-o-nitrobenzilfenilidrazina*

$$\begin{matrix}(NO_2)C_6H_4CH_2\searrow \\ C_6H_5\nearrow\end{matrix} N - NH . CH_2C_6H_4(NO_2)$$

come lo ritennero Paal e Bodewig, ma bensì l'*o-nitrobenziliden-o-nitrobenzilfenilidrazone*

$$\begin{matrix}(NO_2)C_6H_4CH_2\searrow \\ C_6H_5\nearrow\end{matrix} N - N = CHC_6H_4(NO_2)$$

e fa osservare, che l'analisi data da Paal e Bodewig s'accomoda molto meglio alla formola di questo prodotto che a quella stabilita da P. e B.

Pare che oltre a questa parte della memoria dell'Ofner sia sfuggito a Ponzio e Valente anche il lavoro esteso che feci fare tre anni fa al mio discepolo *O. Flaschner* (²), il quale studiò la reazione fra *cloruro di benzile,* di *o-* e *p-nitrobenzile* sopra la *fenilidrazina* e sopra la *p-bromofenilidrazina.*

In questo lavoro la supposizione dell'Ofner venne pienamente confermata ed i risultati pubblicati ora sopra questo argomento da Ponzio e Valente non solo non aumentano in nulla le nostre conoscenze della reazione di cui si tratta, ma sono anche incompleti, non avendo quegli scienziati osservato tutti i prodotti secondari del processo.

In quasi tutti i casi studiati dal *Flaschner* si potè costatare,

(¹) Ber., *25*, 2896 (1892).
(²) Monatsh., *26*, 1090 (1905).

oltre al prodotto principale (la fenilidrazina secondaria) la formazione di due prodotti secondari, *tutt'e due idrazoni:* l'uno l'*idrazone dell'aldeide corrispondente al cloruro adoperato con l'idrazina messa in reazione* ed interpretato da Paal e Bodewig come *o-nitrofenilmetanazobenzolo,* l'altro l'*idrazone della medesima aldeide colla idrazina secondaria asimmetrica* (prodotto principale della reazione) che Paal e Bodewig presero per la *bis o-nitrobenzilfenilidrazina*.

Ecco la tavola dei risultati ottenuti dal *Flaschner* i quali hanno trovato una spiegazione teorica soddisfacentissima:

I	II	III	IV	V	VI
Cloruro di benzile e fenilidrazina	Cloruro di o-nitrobenzile e fenilidrazina	Cloruro di p-nitrobenzile e fenilidrazina	Cloruro di benzile e p-bromofenil-idrazina	Cloruro di o-nitrobenzile e p-bromofenil-idrazina	Cloruro di p-nitrobenzile e p-bromofenil-idrazina
Benzilfenil-idrazina 70 %	o-nitrobenzilfenil-idrazina asimmetrica 50 a 60 %	p-nitrobenzilfenil-idrazina asimmetrica 75 %	benzil-p-bromofenil-idrazina asimmetrica 65 %	o-nitrobenzil-p-bromofenil-idrazina asimmetrica 67 %	p-nitrobenzil-p-bromofenil-idrazina asimmetrica 65 %
—	o-nitrobenziliden-fenilidrazone 5 %	p-nitrobenziliden-fenilidrazone 4 %	—	o-nitrobenzil-p-bromofenil-idrazone 15 %	p-nitrobenziliden-p-bromofenil-idrazone 10 %
Benzilidenbenzil-fenilidrazina 15 %	o-nitrobenzil-fenil-o-nitrobenziliden-idrazone 30 %	p-nitrobenzil-fenil-p-nitrobenziliden-idrazone 5 %	p-bromofenil-benzil-benziliden-idrazone 10 a 15 %	—	p-nitrobenzil-p-bromofenil-p-nitrobenziliden-idrazone poco

Se consta d'una parte che *Ponzio* e *Valente* riuscirono a provare in modo concludente che il corpo descritto da *Schlömann* come *benzilfenilidrazina simmetrica* non è questa sostanza quel che i lavori di *Michaelis* e *Hermens* (¹) avevano già prima fatto apparire come probabile, d'altra parte è sicurissimo che la struttura di questa sostanza rimaneva oscura.

Credo che appoggiandosi sull'esperienze dell' *Ofner* e del *Flaschner*, esposte nella tavola precedente, non ci possa essere alcun dubbio sul modo di interpretare la natura di questa sostanza: evidentemente non è altro che il *benzilfenilidrazone*. Questa si fonde a 156° secondo Behrend e Leuchs, da 154 a 155°,5 secondo Biltz, mentre lo Schlömann trovò 156° il punto di fusione per il suo corpo.

Anche l'analisi pubblicata dallo Schlömann concorda pienamente con questo modo di vedere, in quanto al carbonio e al nitrogeno:

Calc. per benzilidenfenilidrazone $C_{23}H_{22}N_2$: C 79,6; H 6,1; N 14,3.
Trovato da Schlömann: C 79,24; H 6,99; N 14,50.

Praga, Istituto Chimico della I. R. Università tedesca, luglio 1908.

Sulla reazione tra sali ferrici e solfocianuri.

Nota di ARNALDO BRIONI.

(*Giunta il 19 agosto 1908*).

La Nota del Dott. Bongiovanni apparsa nel fascicolo della Gazzetta Chimica pubblicato il 23 luglio p. p. a proposito delle ossidazioni causate dai sali ferrici, dimostra che all'egregio collega erano sfuggite alcune osservazioni da me fatte lo scorso anno nel fascicolo 7° della Rassegna mensile « Il Farmacista ». E ritengo pure che il Dott. Bongiovanni non abbia ricevuto l'estratto di detta Nota che io mandai a lui nel luglio dell'anno passato.

Nella citata Nota parevami di aver dimostrato che le ragioni addotte tanto dal Tarugi (²) quanto dal Bongiovanni (³) non fos-

(¹) Ber., *26*, 679 (1893).
(²) Gazz. chim. ital., *34*, II, pag. 326.
(³) Gazz. chim. ital., *37*, I, pag. 472.

sero tali da provare vera l'una o l'altra interpretazione. Io allora osservavo:

I. Che il composto esaminato dal Tarugi non poteva essere puro perchè, essendo molto simili i caratteri di solubilità del composto rosso e quelli del solfocianuro ferroso formatisi secondo l'equazione ammessa da Tarugi: $3Fe^2(OH)^6 + 13HCNS = FeHC^3N^3S^3O^3 + 5Fe(CNS)_2 + 15H^2O$, doveva tornare impossibile o quasi la purificazione del prodotto per l'analisi

II. Che non era stata dal Tarugi esclusa o dimostrata con certezza assente l'acqua di cristallizzazione,

III. Che non fissavano alcun criterio differenziale tra la formola di Claus $Fe(CNS)_3 + 3H^2O$ e quella di Tarugi $FeHC^3N^3S^3O^3$ le determinazioni del ferro e dello solfo,

IV. Che era vano discutere e tentare di risolvere la questione sulla base di una più o meno positiva reazione dei sali ferrici quando, sia che si ammetta che la sostanza rossa è perossisolfocianato acido ferroso, sia che si mantenga la vecchia interpretazione di Clauss, ioni ferrici debbono trovarsi sempre nel liquido acquoso ove si fa la reazione, nel primo caso per la reversibilità ammessa da Tarugi coll'equazione:

$$12FeCl^3 + 6H^2O + 6KCNS \rightleftarrows 2FeHC^3N^3S^3O^3 + \\ + 6HCl + 10FeCl^2 + 10HCl$$

nel secondo per la facile dissociabilità del solfocianuro ferrico,

V. Che non capivo una determinazione di acidità di un sale ferrico a mezzo di un soluto di soda barite ecc. sia che si usi, come fa Tarugi, il rosso Congo come indicatore, sia che col Dottor Bongiovanni gli si sostituisca anche la fenolftaleina,

VI. Che la decolorazione del soluto della sostanza rossa per mezzo di un soluto concentrato di sale ferroso, decolorazione spiegata come una riduzione, non poteva essere come tale interpretata, quando sali indubbiamente non riducenti, come il solfato di sodio potevano dare lo stesso fenomeno,

VII. Che infine parevami aver dimostrato come nella reazione:

$$6Fe^2(SO^4)^3 + 6H^2O + 6KCNS \rightleftarrows 2FeHC^3N^3S^3O^3 + \\ + 3K^2SO^4 + 10FeSO^4 + 5H^2SO^4$$

che avviene benissimo anche in alcool assoluto, non si produca solfato ferroso.

Ora il Dott. Bongiovanni ([1]) nota che l'azione decolorante dimostrata dagli ossalati, citrati, tartrati, acetati è comune agli acidi ossalico e tartarico e ne deduce come spiegazione generale che trattasi di formazione di ioni complessi, mentre io ritengo che se talora è comoda questa interpretazione, tal'altra non si può a meno di ammettere che la decolorazione sia dovuta a stati speciali di equilibrio, come dimostrerò in altra Nota.

D'altra parte questo fatto e l'altro della messa in libertà di iodio dal ioduro di potassio non dimostrano errate le idee di Tarugi poichè la sua ipotesi li spiegherebbe benissimo.

Così pure, per ciò che riguarda la reazione dei sali ferrici col ferrocianuro, pare che il Dott. Bongiovanni non abbia letta nemmeno la memoria di Tarugi, poichè altrimenti avrebbe scelta un'altra dimostrazione sperimentale delle sue idee. E difatti il Tarugi rendeva in antecedenza inutile la confutazione del Bongiovanni scrivendo non so con quale ragione, ma invocando un fatto finora non dimostrato falso, le seguenti parole:

« D'altra parte il fatto che i bleu trattati cogli alcali separano « l'ossido ferrico anzichè il ferroso e ripristinano il ferrocianuro, « non infirma per nulla la nostra ipotesi, perchè il composto con- « tiene sempre nella sua molecola quella quantità di ossigeno stret- « tamente necessaria per ricondurre il ferro al suo stato di mas- « sima ossidazione ».

Questo io volli ricordare (benchè a me non spettasse toccare la questione dei bleu) per rimettere la questione ne' suoi veri termini, giacchè vuole la combinazione che per la seconda volta io e il Dott. Bongiovanni ci troviamo a lavorare sullo stesso argomento.

([1]) Gazz. chim. ital., fasc. I, parte II, 1908.

Pavia Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università.

Direttore responsabile
Prof. **Emanuele Paternò**

Roma, Tipografia Italia, via Ripetta, 39

INDICE DEGLI AUTORI

Le lettere *a* e *b* indicano le parti I e II del Vol. XXXVIII

A

ABATI G. — Sopra gli acidi idroftalici. L'acido $\Delta_{2.5}$ diidroftalico. Discussione sulla costituzione sua e quella dell'acido $\Delta_{1.3}$. *a*, 152.
— Sopra gli acidi idroftalici — La velocità di addizione del bromo alle anidridi tetraidroftaliche. *b*, 577.
— e MINERVA S. — Sopra gli acidi idroftalici. La riduzione dell'acido ftalico con amalgama di sodio. *a*, 161.
AZZARELLO E. e PERATONER A., v. Peratoner.

B

BARGELLINI G. e DACONTO V. — Azione dell' acido nitrico sulla desmotroposantonina. *b*. 41.
— e MARANTONIO M. — Sul 2'4'-diossi-idrocalcone. *b*. 514.
— e MELACINI G. — Sopra alcuni omologhi della naftalina. *b*. 567.
BATTAGLIA A. — Azione della formaldeide sul sale ammonico dell'etere nitromalonico. *a*. 356.
BELLONI E. e CARRASCO O., v. Carrasco.
BELLUCCI I. e L. — Sui composti solforati del nichelio e del cobalto. *a*, 635.
— e CARNEVALI F. — Sulla grandezza molecolare dei ferro-nitrosolfuri. *a*, 63.
— e DE CESARIS P. — Sui sali di Roussin. *a*, 617.
BELLUCCI I. e DE CESARIS P. — Sui sali di Roussin. *b*, 285.
— e DE CESARIS P. — Sull'acido dicloropalladoso. *b*, 602.
BELLUCCI L. e BELLUCCI I., v. Bellucci I.
BENATI G. e MASCARELLI L., v. Mascarelli.
BERTOLO P. — Sopra nuovi prodotti di riduzione dell'artemisina. *a*. 554.
BETTI M. e MAYER B. — Scissione dell'acido amino-fenil-acetico negli antipodi ottici. *b*, 571.
BIGINELLI P. — I veri tannati di chinina — (Risposta alla Nota del Dott. Muraro). *a*, 559.
BONGIOVANNI C. — Ossidazioni prodotte da sali ferrici. *b*, 5.
— Azione di alcuni ossidanti sull'acido solfocianico. *b* 299.
BORELLI V. — Della costituzione di alcuni composti mercurici con cationi complessi. *a*. 361; *b*, 421.
BORGO A. e BRUNI G., v. Bruni.
BRINGHENTI A. e CARRARA G., v. Carrara.
BRIONI A. — Sulla reazione fra sali ferrici e solfocianuri. *b*, 638.
BRUNI G. — Sull'azione fisiologica degli isomeri antipodi ottici sugli organismi superiori. *b*, 1.
— e BORGO A. — Sui persolfuri d'idrogeno. *a*. 279.

C

CALCAGNI G. e PARRAVANO N., v. Parravano.

CARNEVALI F. e BELLUCCI I., v. Bellucci.
— e GIOLITTI F., v. Giolitti.
CARRARA G. e BRINGHENTI A. — Sopra i potenziali di scarica degli ioni contenuti nelle soluzioni di alcoolati alcalini. *a*, 698.
CARRASCO O. — Riduzione elettrolitica degli indoli. *b*, 301.
— e BELLONI E. — Sull'impiego di un catalizzatore nel metodo di analisi elementare secondo Carrasco-Plancher. *b*, 110.
CHARRIER G. e PONZIO G., v. Ponzio.
CHIAVES C. e PADOA M., v. Padoa.
CIAMICIAN G. e RAVENNA C. — Sul contegno di alcune sostanze organiche nei vegetali. *a*, 682.
CINGOLANI M. — Seleniati di cerio. *a*, 292.
— e PATERNÒ E. v. Paternò.
COLOMBANO A. — Sulla solanina estratta dai germi e dai fiori del Solanum tuberosum Linn. *a*, 19.
COMPAGNO I. — Sulla costituzione dei composti alogenati del 3.ossi-γ-pirone. *b*, 126.
COPPADORO A. — Sulla formazione elettrolitica di composti perossigenati dello stagno. *a*, 489.
CUSMANO G. e FRANCESCONI L., v. Francesconi.

D

DACONTO V. e BARGELLINI G., v. Bargellini.
D'AGOSTINO E., KERNOT G. e PELLEGRINO M., v. Kernot.
DE CESARIS P. e BELLUCCI I., v. Bellucci.
DI DONATO L. e MANNINO A., v. Mannino.

E

ERCOLINI G., LEVI M. G. e MIGLIORINI E., v. Levi.
ERRERA G. — Gruppo dell'isoftalacene. Sulla struttura dello ftalacene. *b*, 588.

F

FABRIS U. e PADOA M., v. Padoa.
FAGETTI F. e FERRARIO E., v. Ferrario.
FERRARIO E. — Nuova sintesi dell'acido citrico. *b*, 99.
— e FAGETTI F. — Studio sugli idrocarburi C_5H_{12} — Nuova sintesi del tetrametilmetano. *b*, 630.
FRANCESCONI L. e CUSMANO G. — Azione dell'idrossilammina libera sulla santonina. *b*, 52.
— e CUSMANO G. — Sugli idroalogenuri colorati dei chetoni non saturi della serie aromatica. *b*, 70.
— e CUSMANO G. — Azione dell'acido cloridrico sulla santonina e derivati. Meccanismo di formazione della desmotroposantonina. *b*, 101.

G

GALLO G. — Sulla determinazione volumetrica del titanio. *a*, 658.
— Studio microscopico delle malte aeree. *b*, 142.
— Studio microscopico della malte a pozzolana. *b*, 156.
GIALDINI C. — Sopra alcuni sali complessi dell'iridio — Iridoossalati. *b*, 485.
GIOLITTI F. — Sulla natura delle pseudo-soluzioni di idrato ferrico. *b*, 252.
— Ricerche sulla fabbricazione dell'acciaio cementato. *b*, 258.
— Sull'impiego di depositi metallici in metallografia. *b*, 352.
— e CARNEVALI F. — Ricerche sulla fabbricazione dell'acciaio cementato — II. (Cementazione di acciai a basso tenore di carbonio, coi gas alla pressione atmosferica e a pressione ridotta). *b*, 309.
— e TAVANTI G. — Sulle leghe di rame e stagno. *b*, 209.
— e TAVANTI G. — Sulla preparazione dell'uranio. *b*, 231.
GIOVETTI R. e PONZIO G. v. Ponzio.
GOLDSCHMIEDT G. — Alcune osservazioni sulla reazione della fenilidrazina sopra alfarrylalogeni (a proposito della nota Ponzio e Valente). *b*, 634.
GRASSI U. — Studio sulla formazione delle ossime. *b*, 32.

J

JONA T. — Sulla preparazione dell'amidodiciandiamidina. *b*, 480.

K

Kernot G., D'Agostino E. e Pellegrino M. — Sulle influenze di solubilità. *a*, 532.

L

Levi M. G. e Migliorini E. — Sopra l'ossidazione dell'ammoniaca nel persolfato ammonico. *b*, 10.
— Migliorini F. e Ercolini G. — Azione dei metalli sopra le soluzioni acquose dei persolfati. *a*, 583.
— e Nasini R., v. Nasini.

M

Maggiacomo F. e Palazzo F. C., v. Palazzo.
Mannino A. e Di Donato L. — Sulla preparazione delle anilidi alogenate. *b*, 20.
Manuelli C. — Sulla utilizzazione della leucite. *a*, 143.
Marantonio M. e Bargellini G., v. Bargellini.
Marino L. — Su l'esistenza di un nuovo tipo di biossidi. *a*, 249.
— Sull'isomeria di struttura — Preparazione di seleniti asimmetrici. *b*, 545.
Mascarelli L. e Benati G. — Sui derivati dell'idrato di difeniliodonio — (Nuova classe di sostanze eterocicliche contenenti lo iodio in catena chiusa). *b*, 619.
— e Pestalozza U. — Solubilità allo stato solido fra composti aromatici ed i relativi esaidrogenati. *a*, 38.
Mayer B. e Betti M., v. Betti.
Mazzaron A. e Salvadori R., v. Salvadori.
Mazzucchelli A. e Paternò E., v. Paternò.
Melacini G. e Bargellini G., v. Bargellini.
Mieli A. — Su un nuovo concetto di elemento. *b*, 275.
— Ancora su un nuovo concetto di elemento — (Risposta ad una possibile obbiezione). *b*, 280.
— e Parravano N., v. Parravano.
— e Paternò E., v. Paternò.
Migliorini E. e Levi M. G., v. Levi.
Milazzo A. e Tamburello A., v. Tamburello.
Minerva S. e Abati G., v. Abati.
Muraro F. — Solubilità dei veri e falsi tannati di chinina. *a*, 427.
— A proposito della risposta del Dott. Biginelli alla mia Nota sulla « Solubilità dei veri e falsi tannati di chinina ». *b*, 507.

N

Nasini R. — Sull'origine dell'acido borico nei soffioni della Toscana. *b*, 598.
— e Levi M. G. — Studio chimico fisico sulla sorgente di Fiuggi presso Anticoli di Campagna. *a*, 190.
— e Levi M. G. — Sopra l'ozonizzazione dell'aria per azione dei sali e dell'emanazione di radio. *b*, 615.

O

Oddo B. — Sul monobromuromonoacetiluro di magnesio. *a*, 625.
Oddo G. — Impiego del minerale di zolfo di Sicilia per la preparazione dell'acido solforico. *a*, 430.
— e Scandola E. — Sullo stato delle sostanze in acido solforico assoluto. *a*, 603.

P

Padoa M. — Azioni catalitiche dei metalli suddivisi sui composti azotati. *a*, 228.
— Osservazioni intorno ad una Nota sulla velocità di cristallizzazione delle miscele isomorfe. *a*, 241.
— e Chiaves C. — Azioni catalitiche dei metalli suddivisi sui composti azotati. *a*, 237.
— e Fabris U. — Azioni catalitiche dei metalli suddivisi sui composti azotati. *a*, 233.
Palazzo F. C. e Maggiacomo F. — Sulla costituzione dell'acido fosforoso. *b*, 115.
— e Peratoner A., v. Peratoner.
— e Scelsi G. — Sulla costitu-

zione di alcuni composti cianici. *a*, 659.
PANNAIN E. — Sopra alcune leghe di argento. *a*, 349.
— Analisi rapida dei bagni per galvanoplastica. *a*, 352.
PAPPADÀ N. — Sulla natura elettrica delle soluzioni colloidali. *b*, 474.
PARRAVANO N. e CALCAGNI G. — I polifosfati. *b*, 525.
— e MIELI A. — Fosfati acidi. *b*, 535.
PARROZZANI A. e SCURTI F., v. Scurti.
PATERNÒ E. e CINGOLANI M. — Ricerche sopra alcuni derivati dell'epicloridrina. *a*, 243.
— e MAZZUCCHELLI A. — Sul colore azzurro dello zolfo e di taluni suoi composti. *a*, 129.
— e MIELI A. — Sulle densità delle soluzioni di trimetilcarbinolo e fenolo. *b*, 137.
— e TRAETTA-MOSCA F. — Sulla struttura micrografica delle balistiti. *b*, 512.
PEGORARO L. e PELLINI G., v. Pellini.
PELLEGRINO M., KERNOT G. e D'AGOSTINO E., v. Kernot.
PELLINI G. — Sul perossido di mercurio. *a*, 71.
— e PEGORARO L. — Costituzione dell'acido fluoridrico. *a*, 1.
PERATONER A. e AZZARELLO E. — Azione dei diazoidrocarburi grassi sul cianogeno e derivati. — I. Cianogeno. *a*, 76.
— e PALAZZO F. C. — Azione dei diazoidrocarburi grassi sul cianogeno e suoi derivati. — III. Acido prussico *a*, 102.
PESTALOZZA U. e MASCARELLI L., v. Mascarelli.
PONZIO G. — Trasformazione del fenilmononitrometano in fenildinitrometano. *b*, 417.
— Azione dei sali di diazonio sul fenildinitrometano. *a*, 509.
— Sulla costituzione degli endossipirrodiazoli. *b*, 522.
— e CHARRIER G. — Azione dei sali di diazonio sui dinitroidrocarburi primari. *a*, 526.
— CHARRIER G. — Derivati alogenici dei dinitroidrocarburi primari. *a*, 648.
— e GIOVETTI R. — Trasformazione dell'acido benzidrossamico in anilidi. *a*, 655.
PONZIO G. e GIOVETTI R. — Sulla preparazione di alcune azine. *b*, 123.
— e VALENTE E. — Sulla benzilfenilidrazina simmetrica. *a*, 519.
PUXEDDU E. — Condensazione di aminossiacidi con aldeidi della serie aromatica. *a*, 8.

R

RAFFA E. — Sulla precipitazione del magnesio come fosfato ammonico-magnesiaco. *b*, 556.
RAVENNA C. e CIAMICIAN G., v. Ciamician.
ROLLA L. — Su l'amidofenilurea e su l'amidofenilsolfurea. *a*, 327.

S

SALVADORI R. e MAZZARON A. — Per lo studio di alcuni vini genuini della Provincia di Firenze. *a*, 54.
SCALA A. — Su di alcune sostanze volatili e non volatili che si formano nell'irrancidimento dei grassi. *a*, 307.
SCANDOLA E. e ODDO G., v. Oddo G.
SCELSI G. e PALAZZO F. C., v. Palazzo.
SCURTI F. e PARROZZANI A. — Sui processi chimici che accompagnano la germinazione dei semi. *a*, 216.

T

TAMBURELLO A. e MILAZZO A. — Azione dei diazoidrocarburi grassi sul cianogeno e derivati. — II. Composti alogenati. *a*, 95.
TAVANTI G. e GIOLITTI F., v. Giolitti.
TRAETTA-MOSCA F. e PATERNÒ E., v. Paternò.

U

ULPIANI C. — Sulla pretesa fermentazione ammoniacale della cianamide. *b*, 358.

V

VALENTE E. e PONZIO G., v. Ponzio.
VANZETTI B. L. — Idrolisi di sali in soluzione. (Esperienza di lezione). *b*, 98.

INDICE DELLE MATERIE

Le lettere *a* e *b* indicano le parti I e II del Vol. XXXVIII

A

Acciaio cementato. Ricerche sulla fabbricazione. *b*, 258, 309.
Acetanilide. Derivati alogenati. *b*, 21.
Acetato di cianomercurio. a, 399.
Acetil-naftilamina. Derivati alogenati. *b*, 30.
Acetil-toluidina. Derivati alogenati. *b*, 27.
Acetone. Derivati. *b*, 75.
Acidi idroftalici. a, 152, 161; *b*, 577. v. anche anidridi tetraidroftaliche.
— *metil-oso-triazol-carbonici. a*, 89, 92.
Acido amidodicianico. b, 385.
— *amino cresotinico* (*o.*) e aldeidi aromatiche. *a*, 15.
— *amino-fenilacetico.* Scissione negli antipodi ottici. *b*, 571.
— *aminosalicilico* e aldeidi aromatiche. *a*, 13.
— *benzidrossamico.* Trasformazione in anilidi. *a*, 655.
— *borico.* Sull' origine nei soffioni della Toscana. *b*, 598.
— *bromo-piromeconico.* Preparazione. *b*, 131, 133.
— *cianurico.* Costituzione. *a*, 662.
— *cinnamico.* Condensazione con la resorcina. *b*. 520.
— *citrico.* Nuova sintesi. *b*, 99.
— *cresotinico* (*m.*) e aldeidi aromatiche. *a*, 17.
— *dicloropalladoso. b*, 602.
— *esaidrobenzoico* sciolto in acido benzoico (crioscopia). *a*, 48.
— *fluoridrico.* Costituzione. *a*, 1.
Acido formico. Azione su l'amidofenilsolfurea. *a*, 348.
— *fosforoso.* Costituzione. *b*, 115. — Etere bietilico. *b*, 121.
— *ftalico.* Riduzione con amalgama di sodio. *a*, 161.
— *idrocinnamico.* Condensazione con la resorcina. *b*, 516.
— *iridoossalico. b*, 492.
— *isoftalaconcarbonico. b*, 593.
— *metil(C).-etil(N.)-osotriazol-carbonico. a*, 94.
— *osotriazol-carbonico. a*, 86. Amide. *a*, 85.
— *propinico.* Nuova sintesi. *a*, 629.
— *prussico.* Tautomeria. *a*, 121. Reaz. col diazo-metano. *a*, 107.
— *selenioso.* Etere bietilico. *b*, 122. — Proprietà venefiche. *b*, 549.
— *silicico.* Soluz. colloidale. *b*, 479.
— *solfocianico.* Costituz. *a*, 665. Az. di alcuni ossidanti. *b*, 299.
— *solforico.* Impiego del minerale di zolfo di Sicilia nella preparazione. *a*, 430.
— *solforico assoluto.* Determinaz. della costante crioscopica. *a*, 610. — Sullo stato delle sostanze in ac. solforico assoluto. *a*, 603.
Acqua. Studio chimico fisico sulla sorgente di Fiuggi. *a*. 190.
Acridina. Azione idrogenante del nichel. *a*, 233.
Alcool benzilico. Contegno nei vegetali. *a*. 695.
Alcoolati alcalini. Sopra i potenziali di scarica degli ioni contenuti nelle soluzioni di alcoolati alcalini. *a*, 698.

Aldeide benzoica e aminossiacidi. *a*, 8.
— *cinnamica* e aminossiacidi. *a*, 8.
— *formica*. v. formaldeide.
— *m-nitrobenzoica* e aminossiacidi. *a*, 8.
— *salicilica* e aminossiacidi. *a*, 8. — Condensazione col cinnamalacetone. *b*, 77.
Aldeidi. Condensaz. di aminossiacidi con aldeidi della serie aromatica. *a*, 8.
Alocromia. *b*, 70.
Amido-diciandiamidina. Preparazione. *b*, 480.
Amidofenilsolfurea. *a*, 336, 345.
Amidofenilurea. *a*, 327, 338.
Amigdalina. Contegno nei vegetali. *a*, 684.
Aminossiacidi. Condensaz. con aldeidi della serie aromatica. *a*, 8.
Ammelina. *b*, 388.
Ammonio persolfato. Ossidaz. dell'ammoniaca nel persolfato ammonico. *b*, 10.
Analisi rapida dei bagni per galvanoplastica. *a*, 352.
— Nuovo metodo per determinare la solubilità. *a*, 542.
— Determinaz. volumetrica del titanio. *a*, 658.
— Precipitazione del magnesio come fosfato ammonico-magnesiaco. *b*, 556.
Analisi elementare. Impiego di un catalizzatore. *b*, 110.
Anidride fosforica. Determinazione nei vini. *a*, 57.
Anidridi tetraidroftaliche. Sulla velocità di addizione del bromo alle anidridi. *b*, 577.
Anilidi dall'ac. benzidrossamico. *a*, 655.
— *alogenate*. Preparazione. *b*, 20.
Anisalacetone. Cloridrati. *b*, 85.
Anisal-cinnamalacetone. *b*, 76. — Derivati bromurati. *b*, 79. — Cloridrato. *b*, 88.
Arbutina. Contegno nei vegetali. *a*, 693.
Argento. Leghe. *a*, 349.
Aria. Ozonizzazione dell'aria per azione dei sali o dell'emanazione di radio. *b*, 615.
Artemisina. Nuovi prodotti di riduzione. *a*, 554.
Artemisone. *a*, 557.
Azine. Preparazione. *b*, 123.
Azione fisiologica degli isomeri antipodi ottici sugli organismi superiori. *b*, 1.
Azioni catalitiche. v. catalisi.

B

Bagni per galvanoplastica. *a*, 352.
Balistiti. Struttura micrografica. *b*, 512.
Benzalacetone. Cloridrato. *b*, 84.
Benzal-cinnamalacetone. *b*, 76. Cloridrato. *b*, 87.
Benzaldeide. Contegno nei vegetali. *a*, 684.
Benzal-piperonalacetone. Cloridrato. *b*, 87.
Benzile cloruro. v. cloruro di benzile.
— *bromuro*. v. bromuro di benzile.
Benzilfenilidrazina simmetrica. *a*, 519.
Benzoilfenilnitronitrosoidrazina. *a*, 515.
Biossidi. Costituzione. *a*, 266. Sull'esistenza di un nuovo tipo di biossidi. *a*, 249.
Biscuit platinato. Impiego come catalizzatore nell'analisi elementare. *b*, 111.
Bromoacetato d'etile. Condensazione con l'etere ossalico. *b*, 100.
Bromuro di benzile. Azione sulla fenilidrazina. *a*, 523.
Butil-naftaline (α, β) *normali*. *b*, 567.

C

Calciocianamide. Sua trasformazione nel terreno. *b*, 358. Prodotti di scomposizione per azione dell'acido nitrico. *b*, 391.
Calcone. Derivati. *b*, 514.
Canfora. Az. fisiologica sugli organismi superiori. *b*, 3. Az. dell'acido cloridrico secco. *b*, 108.
Carbazolo. Azione del nichel e dell'idrogeno. *a*, 236.
Catalisi. Azioni catalitiche dei metalli suddivisi sui composti azotati. *a*, 216, 233, 236.
Cementazione degli acciai a basso tenore di carbonio, coi gas alla pressione atmosferica e a pressione ridotta. *b*, 309.
Cerio seleniati. *a*, 202.
Chetoni non saturi della serie aromatica (idroalogenuri colorati). *b*, 70.

Chinina. I veri tannati di chinina. *a*, 559. — Solubilità dei veri e falsi tannati di chinina. *a*, 427: *b*, 507.
Cianamide. Sulla costituzione. *a*, 673. Eterificaz. col diazo-metano. *a*, 676. Reaz. col diazo-etano. *a*. 677.
— Sulla pretesa formentaz. ammoniacale. *b*, 358.
— Az. degli alcali, *b*, 398 e degli acidi. *b*, 401. Az. dell'acqua. *b*. 405.
Cianato potassico. v. potassio.
Cianici composti. Costituz. *a*, 659.
Cianil - C - metil-N-etil-osotriazolo. *a*. 93.
Cianomercurio sali. *a*, 361.
Ciano-C-metil-osotriazolo. *a*, 91.
Ciano-N-metil-osotriazolo. *a*, 88.
Ciano-osotriazolo. *a*, 84.
Cicloesano sciolto in benzolo (crioscopia). *a*, 48.
— curva di congelamento. *a*, 51.
Cicloesanolo sciolto in fenolo (crioscopia). *a*, 46.
— come solvente crioscopico. *a*, 50.
Cinnamalacetone. Cloridrato. *b*. 86. Condensaz. con aldeide salicilica. *b*, 77; con la vanillina. *b*, 78.
Cloruro di asimm-m-diazoxilolo e ac. benzidrossamico. *a*, 657.
— *di benzile*. Azione sulla fenilidrazina. *a*, 520.
— *di cianomercurio*. *a*, 393.
— *di p.-diazoanisolo* e acido benzidrossamico. *a*, 657.
— *di diazobenzolo* e ac. benzidrossamico. *a*, 656.
— *di o-diazotoluolo* e acido benzidrossamico. *a*, 657.
— *ferrico*. Az. ossidante. *b*, 8.
Cobalto. *a*, 350. Composti solforati. *a*, 635.
Colloidi. v. soluzioni colloidali.
Composti aromatici. Solubilità allo stato solido fra composti aromatici ed i relativi esaidrogenati. *a*, 38.
— *azotati*. Azioni cataliche dei metalli suddivisi, *a*, 228, 233, 236.
— *cianici*. Costituzione. *a*, 659.
— *eterociclici*. Nuova classe contenente lo iodio in catena chiusa. *b*, 619.
— *organo-magnesiaci*. *a*. 625; *b*. 632.
Cresolo (orto). Costante di abbassamento molecolare. *a*, 41.
Crioscopia. *a*, 40. 43. L'acido solforico come solvente. *a*, 603.
Cristallizzazione. v. velocità di cristallizzazione.

D

Densità delle soluzioni di trimetilcarbinolo e fenolo. *b*, 137.
Desmotroposantonina. Azione dell'acido nitrico. *b*, 41.
— Meccanismo di formaz. *b*. 101.
Diazo-etano per l'eterificazione dell'acido tio-cianico. *a*, 669.
— Azione sugli acidi fosforoso e selenioso. *b*, 122.
Diazo-idrocarburi grassi. Azione sul cianogeno e suoi derivati. *a*, 76, 95, 102.
Diazo-metano. Preparazione. *a*, 112.
— per l'eterificazione degli acidi cianurico, tio-cianico e tio-cianurico. *a*, 659.
Diazonio sali. *a*, 655. Az. sul fenildinitrometano. *a*, 509. Az. sui dinitroidrocarburi primari. *a*, 526.
Dicianodiamide. *b*, 384. Determinazione. *b*, 395.
Difenileniodonio. Derivati dell'idrato. *b*. 619.
Difenilurazina. *a*, 344.
Dinitroidrocarburi primari. Az. dei sali di diazonio. *a*, 526. Derivati alogenici. *a*, 648.
Diossi-idrocalcone. *b*, 516.
Dissociazione elettrolitica. *a*, 698.

E

Elemento. Su un nuovo concetto di elemento. *b*. 275. 280.
Elettrolisi. *a*, 698.
— Formaz. elettrolitica di composti perossigenati dello stagno. *a*. 489.
— Riduzione elettrolitica degli indoli. *b*. 301.
— *delle soluzioni di sali mercurici* con cationi complessi. *a*, 374, 389, 397. 402. 421.
— *di una soluz. di ioduro mercurico* in perclorato, *b*. 445 e di perclorato e bromuro mercurico. *b*, 457.
Endossipirrodiazoli. Costituzione. *b*, 522.
Epicloridrina. Derivati. *a*. 243.
Errata-corrige. *a*. 708.
Esaidro-o-cresolo sciolto in o-cresolo (crioscopia). *a*, 46.
Esaidro-p-cresolo sciolto in p-cresolo (crioscopia). *a*, 47.
Esaidronaftalina sciolta in naftalina (crioscopia). *a*. 44.

Esaidro-p-xilolo sciolto in p-xilolo (crioscopia). *a*, 43.
Etere dietil-fosforoso. *b*, 121.
— *dietil-selenioso*. *b*, 122.
— *ftalaconisocarbonico*. *b*. 593.
— *isoftalaconcarbonico*. *b*. 591.
— *nitromalonico*. Az. della formaldeide sul sale ammonico. *a*. 356.
— *ossalico*. Condensazione col bromo-acetato d'etile. *b*, 100.
Eterociclici composti. *b*. 619.

F

Fenilazo-fenildinitrometano. *a*, 518.
Fenildinitrometano. *b*. 417. Azione dei sali di diazonio. *a*, 509.
— Preparazione del sale potassico. *a*, 512.
Fenilidrazina. Azione del cloruro di benzile. *a*, 520. e del bromuro di benzile. *a*, 523.
— Azione sopra gli α-arilalogeni. *b*, 634.
Fenilmononitrometano. Trasformazione nel fenildinitrometano. *b*, 417.
Fenilsolfotriazolone. *a*, 348.
Fenolo. v. soluzioni.
Fermentazione ammoniacale della cianamide. *b*, 358.
Ferro. *a*, 350. — Ossidazioni prodotte da sali ferrici. *b*, 5.
— Sali ferrici e solfocianuri. *b*, 638.
— v. idrato ferrico.
Ferronitrosolfuri. *a*, 617; *b*, 285. Grandezza molecolare. *a*, 63.
Fisiologica azione degli isomeri antipodi ottici sugli organismi superiori. *b*, 1.
Fiuggi. Studio chimico fisico sulla sorgente di Fiuggi. *a*, 190.
Formaldeide. Az. sul sale ammonico dell'etere nitromalonico. *a*, 356.
Fosfati acidi. *b*, 535.
— v. polifosfati.
Ftalacene. Sulla struttura. *b*, 588.

G

Galvanoplastica. *a*, 352.
Gas impiegati nella cementazione degli acciai. *b*, 309.
Germinazione. Processi chimici che accompagnano la germinazione dei semi. *a*, 216.
Girasole. Idrolisi dei semi. *a*, 219. 226.
Grassi. Sostanze che si formano nell'irrancidimento. *a*, 307.

I

Idrato di difenileniodonio. Derivati. *b*, 619.
Idrato ferrico. Sulla natura delle pseudo-soluzioni di idrato ferrico. *b*. 252.
Idrazina. Derivati. *a*, 515, 519, 527.
Idroalogenuri colorati dei chetoni non saturi della serie aromatica. *b*, 70
Idrocarburi C_5H_{12}. *b*, 630.
Idrochinone. Contegno nei vegetali. *a*, 693.
Idrogeno persolfuri. *a*, 279.
Idrolisi di sali in soluzione (esperienza di lezione). *b*, 98.
Idrossilamina. Azione sulla santonina. *b*. 52.
Indoli. Riduz. elettrolitica. *b*, 301.
Iridoossalati. *b*, 485.
Irrancidimento dei grassi. *a*, 307.
Isoftalacene. *b*, 596.
Isoftalacone. *b*, 597.
Isomeria di struttura. *b*, 545.
Isomorfe miscele. Sulla velocità di cristallizzazione di miscele isomorfe. *a*, 241.
Isonitrosoacetone. Preparazione dell'azina. *b*, 124.
Isonitrosoanisilacetone. Preparazione dell'azina. *b*. 126.
Isonitrosofenilacetone. Preparazione dell'azina. *b*, 125.
Isonitroso-p-tolilacetone. Preparazione dell'azina. *b*, 125.

L

Leghe d'argento. *a*, 349; di rame e di rame e stagno. *b*, 209.
Leucite. Utilizzazione. *a*, 143.

M

Magnesio. Precipitazione del magnesio come fosfato ammonico-magnesiaco. *b*. 556.
— *monobromuromonoacetiluro*. *a*, 625.
Malte. Studio microscopico. *b*, 142, 156.
Manganese. *a*, 350.

Mercurio. Composti mercurici con cationi complessi. *a*, 361; *b*, 421.
— Sulla costituzione dell' ossicianuro mercurico. *a*, 407.
— Composti di cloromercurio. *b*, 459.
— *perclorato.* Azione dell' ossido giallo di mercurio. *b*, 467.
— *perossido.* *a*, 71.
Mesoidria. *a*, 604.
Metalli. Azioni cataliche dei metalli suddivisi sui composti azotati. *a*, 208, 233, 236.
— Az. dei metalli sopra le soluzioni acquose dei persolfati. *a*, 583.
Metallografia. Impiego di depositi metallici. *b*. 352.
Metilvanillalacetone. *b*, 75.
Metilvanillalchetone. Cloridrato. *b*. 86.
Metilvanillal-cinnamalacetone. *b*, 77.
Metilvanillina. Preparazione. *b*, 75.
Microscopia delle malte aeree. *b*, 143; delle malte a pozzolana. *b*, 156.
Miscele isomorfe. Sulla velocità di cristallizzazione. *a*, 241.

N

Naftalina. Sopra alcuni omologhi. *b*, 567.
Nichelio. *a*, 350. Composti solforati. *a*, 635.
Nichel ridotto. Azione catalitica. *a*, 228, 233, 236.
Nitrato di cianomercurio. *a*, 385.
Nitro-desmotroposantonina. Studio cristallografico. *b*, 46.

O

Ortodiiododifenile. *b*, 623.
Osotriazolo. *a*, 88. Derivati alchilati e alogenati. *a*, 99.
Ossicianuro mercurico. Sulla costituzione. *a*, 407.
Ossido di isoftalacene. *b*, 596.
Ossime. Studio sulla formaz. *b*, 32.
Ossonio sali. *b*, 70.
Ozonizzazione dell' aria per azione di sali e dell'emanazione di radio. *b*, 615.

P

Palladio. v. ac. dicloropalladoso.
Perclorato di bromomercurio. *b*, 448.
— *di cianomercurio.* *a*, 364
— *di iodomercurio.* *b*, 423.
— *di mercurio.* Az. dell'ossido giallo di mercurio. *b*, 467.
— *di solfocianato-mercurio.* *b*, 464.
Perossido di mercurio. *a*, 71.
Persolfati. Azione dei metalli sopra le soluzioni acquose dei persolfati. *a*. 583.
Persolfato ammonico. v. ammonio.
Persolfuri d'idrogeno. *a*, 279.
Piperidina. Azione del nichel ridotto. *a*, 228.
Piperonal e aminossiacidi. *a*, 8.
Piperonal-cinnamalacetone. *b*. 77. Cloridrato, *b*. 88. Derivati bromurati. *b*, 81.
Piridina. Azione del nichel ridotto. *a*, 228.
Pirone. Costituz. dei composti alogenati del 3-ossi-γ-pirone. *b*, 126.
Polifosfati. *b*, 525.
Polisolfuri. *a*, 279.
Potassio. Suoi sali dalla leucite. *a*, 143.
— *cianato.* Azione sull'epicloridrina. *a*, 243.
Potenziali di scarica degli ioni contenuti nelle soluzioni di alcoolati alcalini. *a*, 698.
Pozzolana. Studio microscopico delle malte a pozzolana. *b*, 156.
Processi chimici che accompagnano la germinazione dei semi. *a*, 216.
Propil-naftaline (α, β) *normali.* *b*, 567.
Pseudo-soluzioni di idrato ferrico. *b*, 252.

R

Radio. Ozzonizzazione dell'aria per azione dei sali e dell'emanazione di radio. *b*, 615.
Rame. v. leghe.
Resorcina. Condensaz. con l'ac. cinnamico. *b*, 520; e con l'ac. idrocinnamico. *b*, 516.
Roussin sali. v. sali di Roussin.

S

Sali di diazonio. v. diazonio sali.
— *d'ossonio.* *b*, 70.

Sali di Roussin. a, 63, 617 ; b, 285.
— *ferrici.* v. ferro.
— *in soluzione.* Idrolisi. b, 98.
Salicilato di metile. Contegno nei vegetali. a, 694.
Salicina. Contegno nei vegetali. a, 690.
Saligenina. Contegno nei vegetali. a, 690.
Santonina. Azione dell' idrossilamina libera. b, 52.
Santonina e derivati. Azione dell'acido cloridrico. b, 101.
Scissione negli antipodi ottici dell'ac. aminofenilacetico. b, 571.
Seleniati di cerio. a, 202.
Seleniti asimmetrici. b, 545.
Semi. Processi chimici che accompagnano la germinazione dei semi. a, 216.
Soffioni della Toscana. Sull' origine dell'ac. borico nei soffioni. b, 598.
Solanina. a, 19.
Solfiti. Costituzione, a, 266.
— *asimmetrici.* Preparaz., a, 272.
Solfocianuri e sali ferrici. b, 638.
Solubilità. Sulle influenze di solubilità. a, 352.
— Nuovo metodo per determinare la solubilità. a, 542.
Soluzione. Idrolisi di sali in soluzione. b, 98.
Soluzioni di trimetilcarbinolo e fenolo : densità. b, 137.
— *colloidali.* Sulla natura elettrica delle soluzioni colloidali. b, 474.
— *(pseudo) di idrato ferrico.* b, 252.
Sorgente di Fiuggi. Studio chimico fisico. a, 190.
Sostanze organiche. Sul contegno di alcune nei vegetali. a, 682.
Stagno. Composti perossigenati. a, 489.
— v. leghe.
Struttura. Isomeria di struttura. b, 545.

T

Tannati di chinina veri. a, 550 ; b, 507. — *veri e falsi (solubilità).* a, 427.
Tetrafeniletano. a, 634.
Tetraidrocarbazolo. Riduzione elettrolitica. b, 303.
Tetrametilmetano. Nuova sintesi. b, 630.
Tirosina. a, 225.
Titanio. Determinazione volumetrica. a, 658.
Triazina. Derivati. a, 342.
Triazolone. Derivati. a, 348.
Trifeniltriazina. a, 342.
Trimetilcarbinolo. Preparaz. b, 632.
— v. soluzioni.
Trimetil-iso-melammina. a, 679.

U

Uranio. Preparazione. b, 239.
Urazina. Derivati, a, 344.
Urea. Derivati. a, 327.

V

Vanillalacetone. b, 75. Cloridrato. b, 86.
Vanillina. Contegno nei vegetali. a, 697.
— Condensazione col cinnamalacetone. b, 78.
Velocità di cristallizzazione di miscele isomorfe, a, 241.
Vino. Analisi, a, 54.

Z

Zolfo. Sul colore azzurro dello zolfo e di taluni suoi composti, a, 129.
— Impiego del minerale di zolfo di Sicilia nella preparazione dell'acido solforico. a, 430.

Swain Library of Chemistry
and Chemical Engineering

NON-CIRCULATING

SWAIN